



# *Metal·lacarborans, un nou repte per a la producció d'hidrogen*

**Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques (CITEQ)**

*Iniciació a la Recerca – Treball de fi de Màster*

**Facultat de Ciències - Departament de Química**

**Director:**

**Alumne:**

**Francesc Teixidor i Bombardó**

**Víctor Sànchez Arderiu**

**3 de Setembre de 2012**

Memòria presentada per superar el mòdul d'Iniciació a la Recerca i treball de fi de màster corresponent al Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques.

*Francesc Teixidor i Bombardó (director)*

*Víctor Sànchez Arderiu (alumne)*

Bellaterra, a 3 de Setembre de 2012.

El professor FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ, Investigador Científic del *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* a l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona,

## CERTIFICA

Que en VÍCTOR SÀNCHEZ ARDERIU, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol “**Metal·lacarborans, un nou repte per a la producció d’hidrogen**” i que recull aquesta memòria per a optar al títol de Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques.

I, perquè consti i tingui els efectes corresponents, signa aquest certificat a Bellaterra, a 3 de Setembre de 2012.

Prof. FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ

Aquest treball de recerca ha estat finançat pel Projecte *CTQ2010-16237*, i la beca del MICINN amb referència *BES-2011-050991*.

## **Agraïments:**

M'agradaria començar aquest apartat donant les gràcies al Prof. Francesc Teixidor i Bombardó, no només per haver-me donat la possibilitat d'entrar a formar part del seu grup d'investigació, sinó per haver confiat en mi i en la meua ciència durant aquests temps que porto sota la teua direcció. Tot va començar com unes simples pràctiques d'estiu al Juliol del 2008, i des d'aleshores, tot i les anades i vingudes, un dels meus somnis s'ha fet realitat, que és el poder presentar aquest màster i una beca per a la futura tesi doctoral. Tot aquest treball no hagués estat possible sense la teua intervenció. No hi ha paraules per agrair tot el que he après al teu costat i tot el que em queda per aprendre d'un investigador tant fascinant com ho ets tu. També agrair-te que les reunions amb tu al despatx siguin tan amenes i amb tants temes de conversa; s'agraeix un descans de tant en tant, com els que fem en les excursions de grup.

També vull agrair de tot cor a la Prof. Clara Viñas i Teixidor el donar-me l'oportunitat de poder fer la tesi doctoral al vostre grup, ja que, sense la teua decisió de concedir-me la beca, això no hagués estat possible. També vull agrair el coneixement que m'has aportat durant tot aquest període de temps, i espero que aquest traspàs de coneixement no acabi mai.

A la doctora Rosario Núñez li agraeixo la total disponibilitat i l'ajuda prestada cada cop que ha estat necessària, també s'agraeixen les "bronques" quan passa pel laboratori i ho troba tot desendreçat i ens fa endreçar per evitar riscos indesitjats. Al doctor José Giner li agraeixo la seva disponibilitat per a qualsevol dubte, i els consells que dona. Gràcies a tots dos per estar sempre disponibles.

També he d'agrair al director de l'ICMAB-CSIC, el Prof. Xavier Obradors, per haver-me acceptat en el centre on ell n'és el responsable. I a tot el personal de l'institut per l'ajuda que aporten sempre que es necessita, per rebre'm sempre tant cordialment i per fer que el centre funcioni perfectament.

Al Prof. Josep Ros per haver acceptat la tutela d'aquest treball de màster, i pels coneixements que m'ha transmès en els anys i assignatures a les que ens hem creuat a la carrera.

A en Jordi Cortés per la total dedicació que tens al laboratori, per mantenir-lo sempre net i endreçat i fer que la nostra tasca sigui més fàcil i efectiva. A la Mireia Rius, gràcies per ser com ets, per ser la meua confident i interessar-te per les meves coses! Ets un solete i ho saps. Mil gràcies també per ajudar-me amb els espectres de RMN i de MADLDI-TOF, i per fer-me sempre cas amb les exigències. A l'Anna Fernández per la seva bona feina a l'hora de realitzar els espectres de RMN i les passejades que et fem fer cada cop que ens has de fer les mostres de MALDI-TOF, també agrair-te les hores que m'hi vas dedicar quan vaig entrar al centre i em vas

fer de guia per ell. També agrair-te el tracte personal que sempre hem tingut i les converses a la saleta del RMN. Enhorabona per els dos fills tan meravellosos que has tingut.

Vull agrair al personal de la Universitat Autònoma de Barcelona, i en especial als professors, que m'han ensenyat i m'han format com a científic i com a persona al llarg dels anys que hi vaig estar fent la carrera i durant el màster. En especial agrair al professor Joan Sola i Casadevall, que en pau descansi, ja que sense ell el meu contacte amb en Francesc no hagués estat possible.

Ara comencen els agraïments a tots els companys de laboratori, que han passat o encara hi són, ja siguin doctors o futurs doctors. Agrair als doctors Yolanda, Anca-Iulia, Flor, Arantza i Pau per totes les xerrades i consells que he rebut en aquest temps de laboratori que he passat amb vosaltres.

Als companys de laboratori, gràcies per fer que els dies siguin tan curts, per fer que cada dia sigui inoblidable, ple de riures i de bones estones. A L'Albert, l'Ana Cioran, el David i en Radu, vosaltres estàveu escrivint el màster quan jo vaig entrar a l'ICMAB a fer les pràctiques, ara ja presenteu la tesi i jo per fi he fet el màster! Enhorabona per la feina que heu fet, i gràcies per la vostra companyia durant aquests anys, per tot el que m'heu ensenyat, pels consells i per tot!! A en Marius Lupu i L'Ana-Daniela, tot i que al principi no vàrem coincidir gaire, i ens va costar la xerrada, ara estem tots més units i gràcies per ajudar-me sempre en tot el que necessito. A l'Adnana gràcies per les xerrades tan intenses mentre dinem o fem el cafe, per ajudar-me sempre que necessito la teva ajuda, i per ser com ets com a persona. Al meu company de laboratori, en Màrius Tarrés, crec que no puc escriure res que no sàpigués, gràcies per ser com ets, per alegrar-nos sempre el dia, pels teus xiscles, per les teves bromes... ja portem molts anys estudiant i treballant junts i espero que els que ens queden passin igual de be! Moltes gràcies “bon español”!!! A l'Elena Marchante, per les xerrades al laboratori mentre l'estressem amb tanta electroquímica per fer, tot i que marxis a la “competència” et seguirem molestant i trobant a faltar. Als nouvinguts Ivy, Elena O., en Justo i la Noe, tot i que fa poc de temps que sou per l'ICMAB, ja formeu part de la nostra família de laboratori. Als meus antics companys de cigarretes, en Jose M. i la Dr. Ariadna Pepiol, les sessions de teràpia amb vosaltres mentre anàvem a fumar... les enyoro de bon cor! Gràcies per tots els consells i explicacions que m'heu fet durant el temps que vàrem estar junts. A en Jordi Balaguer, gràcies per escoltar-me quan parlem, per demanar consell en alguns temes i per totes les rialles que hem tingut en aquests últims anys. Uns companys/amics com vosaltres no té preu! Gràcies a tots

Als companys de facultat, a aquells que heu passat només de llarg, als companys de classe, als que van estar al meu costat i per unes raons o per altres ja no hi son, i als que van venir i s'han quedat, gràcies! Gràcies a tots perquè cadascú de vosaltres ha fet que sigui avui

l'homenet que soc, tots m'heu influenciat d'una o altra manera i això s'ha d'agrair, en especial a: Candi de la Torre, Laia Vilella, Cristina Vilà, Màrius Tarrés, Marta Sanchez, Axel Sanchez, Carlos Randino, el teamSergios i la resta del grup.

Als meus amics, els de sempre del poble, i els nous que van arribant. Sense vosaltres tot aquest llarg camí que m'ha conduit on soc avui dia no hagués estat possible. He d'agrair especialment a Seila, per haver estat al meu costat any rere any tot i que ara la distancia ens estigui fent la murga, Molina per haver estat en els millors i pitjors moments, i per haver aguantat tot el que m'has d'aguantar, per les super festes que fem i per les estones que passem sense dir-nos res sabent en tot moment el que pensem cadascú. A l'Alex, tot i que fa poc que ens coneixem... no imagino ara un demà on no hi siguis present. Gràcies per les rialles que sempre ets capaç de treure'm i per fer-me un ésser més sociable. Saps que no et puc agrair tot en aquestes poques línies.

Per últim, vull agrair a tota la meva família el suport que sempre m'han donat, sense ells avui dia no seria on soc. M'han donat un suport incondicional i m'han ajudat sempre en tot el que he demanat. Gràcies a tots. Als meus pares, Pilar i Juan F<sup>co</sup> per l'amor incondicional i el suport que m'han prestat en aquests anys, per l'educació que m'han donat de la que n'estic molt orgullós, per haver-me ensenyat el que significa l'amistat, el respecte... per haver-me donat el seu suport en cada pas del camí, intentant de tot cor que sigues el menys sinuós possible i gràcies per tots els sacrificis que heu hagut de fer en els anys per portar-nos endavant. Us estimo. Gràcies a la meva "coti", me germana gran, Olga, per la complicitat que tenim, i per tot el que sempre has fet i faràs per mi! Saps que t'estimo amb tot el meu cor! Ahhh i gràcies per les pedazo de festes que ens fotem junts.

Per anar acabant, agraeixo a tothom que ha passat per la meva vida, per haver-me aportat alguna cosa d'ells mateixos. Tot i que no sigui nomenat el seu nom, cada persona que he conegut ha estat important per ser com soc avui dia.

## **Abreujaments:**

**Cosà:** Cobaltabisdicarballur

**CH<sub>3</sub>CN:** acetonitril

**H<sub>2</sub>:** Hidrogen molecular

**Ag:** Plata

**[Ru(Bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>:** Tris(2,2'-bipiridina)ruteni (II)

**nm:** Nanometres

**Ar:** grup aromàtic

**ns:** Nanosegons

**T<sub>amb</sub>:** Temperatura ambient

**M:** Molar (mol/L)

**CH<sub>2</sub>O:** Paraformaldehid

**HCl:** Àcid clorhídric 37%

**AcOH:** Àcid acètic glacial

**PPh<sub>3</sub>:** Trifenilfosfina

**THF:** Tetrahidrofurà

**CuI:** Iodur de coure

**[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]:** Diclorobis(trifenilfosfina)paladi (II)

**PhLi:** Fenil liti

***n*-BuLi:** *n*-butil liti

**R<sub>f</sub>:** Factor de retenció

**ppm:** Parts per milió

**<sup>t</sup>BuOK:** *tert*-butòxid potàssic

**m/z:** Massa/càrrega

**MALDI-TOF:** MatrixAssisted Laser DesorptionIonization – Time Of Flight

**min:** Minuts

**°C:** Graus centígrads

**LDA:** Diisopropil amidur de liti

**V:** Volts

**DBU:** 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-è

**N<sub>2</sub>:** Nitrogen molecular

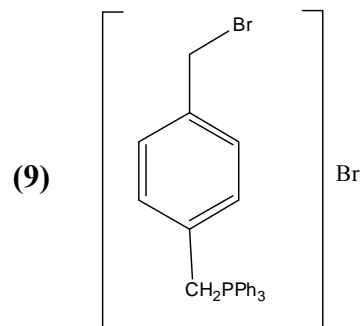
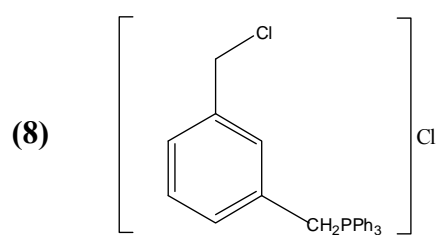
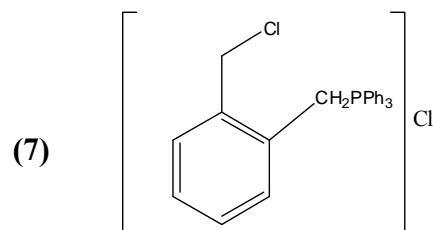
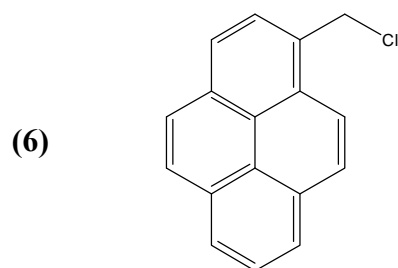
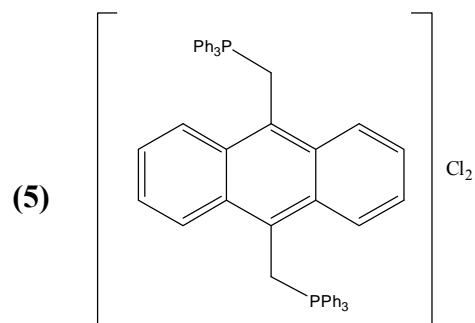
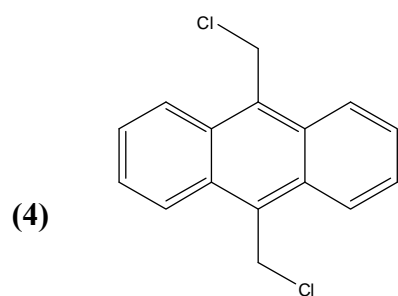
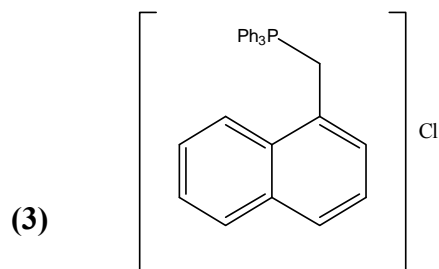
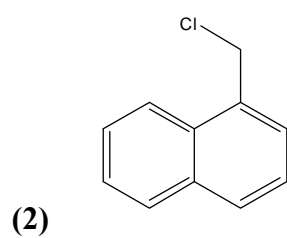
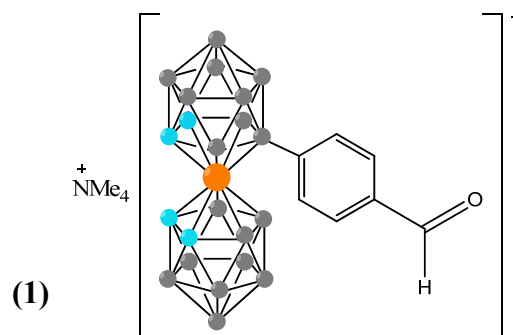
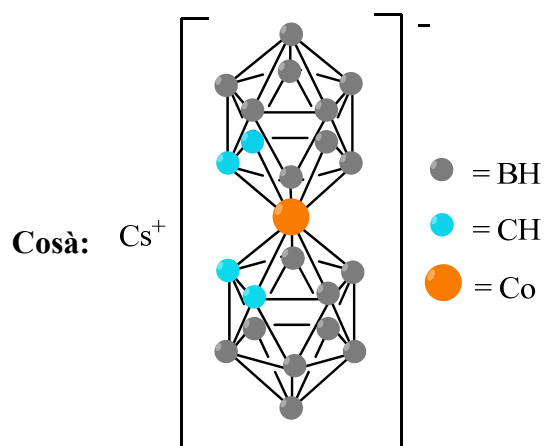
**λ:** Longitud d'ona

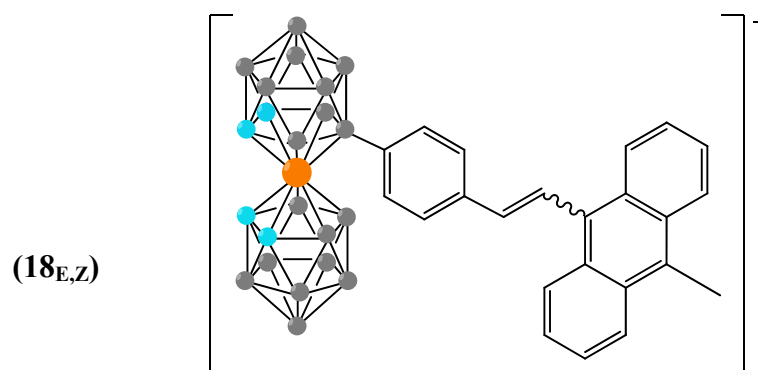
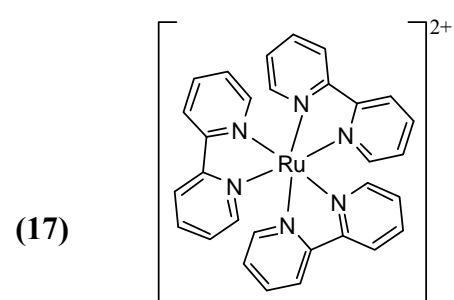
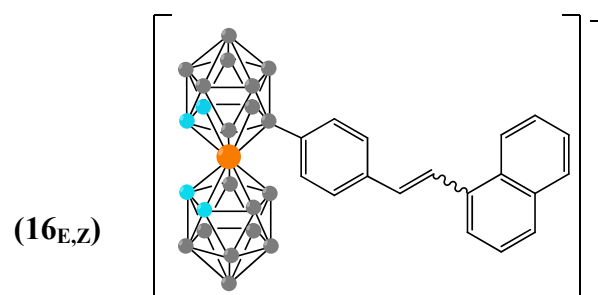
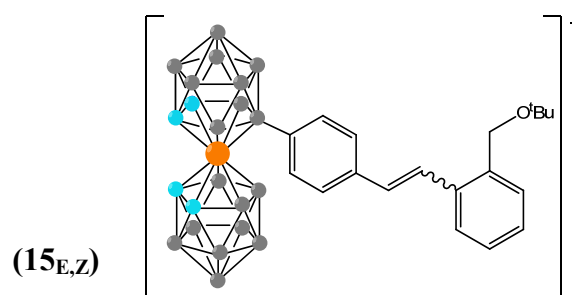
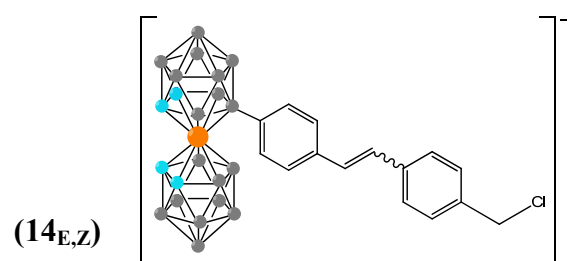
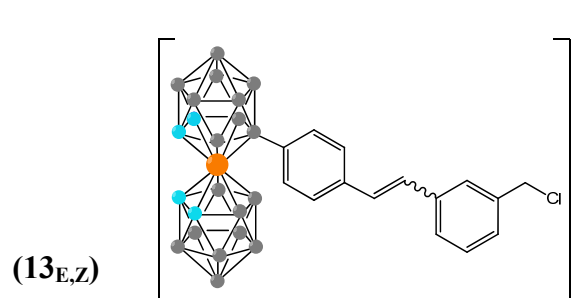
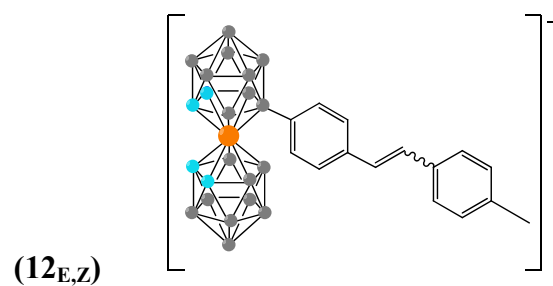
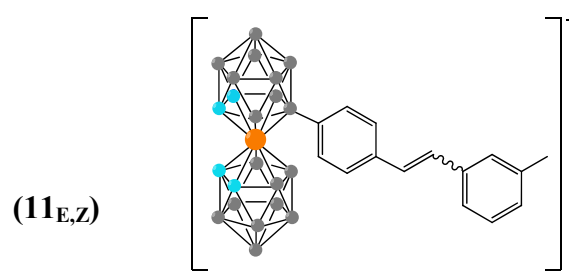
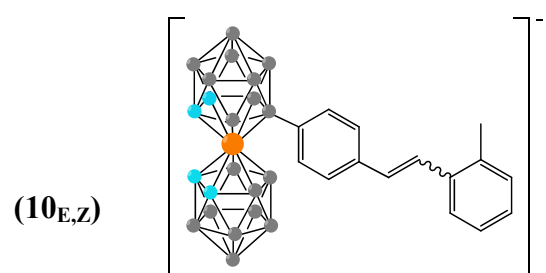
**[NBu<sub>4</sub>]Cl:** Clorur de tetrabutilamoni

**TBAPF<sub>6</sub>:** Hexafluorofosfat de tetrabutilamoni



# Figures:





## Resum:

Les energies renovables són un tema d'alt interès actualment a la societat, i el seu desenvolupament al món científic i tecnològic suposa un repte a tots nivells. Tothom accepta que l'energia solar és la solució per evitar l'ús de combustibles fòssils, però l'aprofitament que se'n fa no és suficient. Avui dia s'està estudiant com emprar la llum solar per a la producció d'hidrogen. Aquesta idea s'ha extret de la fotosíntesi, on s'aprofita la llum solar i es transforma en energia química per dur a terme reaccions.

En el grup de Síntesi Inorgànica i Catàlisi de l'ICMAB-CSIC es treballa en la síntesi de derivats de carborans i metal·lacarborans, i en trobar-ne aquelles propietats que els facin útils i complementaris als compostos orgànics tradicionals. Amb aquesta finalitat s'han volgut estudiar molècules híbrides inorgàniques/orgàniques que presentin la dualitat de ser electroactives en un punt i òpticament actives en un altre allunyat del primer però electrònicament comunicats. La finalitat última és que puguin tenir aplicació en captar la llum solar. Amb aquesta intenció s'ha desenvolupat un mètode de síntesi d'anions metal·lacarborans estilbènics, que conjuga una fracció d'estilbè capaç de captar la llum del sol i un metal·lacarborà (cosà en aquest cas) que és capaç d'acceptar electrons i produir reaccions redox gràcies al centre metàl·lic que conté (cobalt en aquest cas).

La síntesi d'aquests nous derivats metal·lacarborans es basa en la reacció de Wittig, fent reaccionar el 8-p-benzaldehidcosà (**1**) amb diferents ilurs de fòsfor

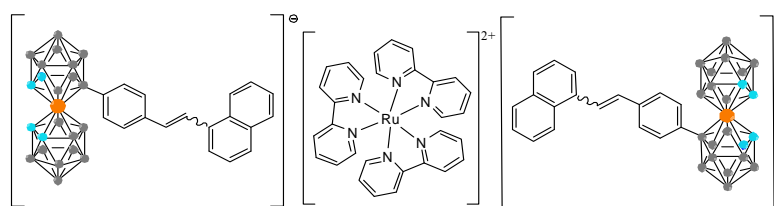


Fig. A. Estructura d'un tryad

aromàtics sintetitzats prèviament, obtenint una barreja d'isòmers E/Z posteriorment tractats per a la seva separació.

D'altra banda, es coneixen també propietats foto-electroquímiques en alguns complexos catiónics, com pot ser el  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ . Com les molècules incorporant el metal·lacarborà són anióniques, es poden conjugar amb aquest tipus de cations per afegir més elements foto- i electroactius a la molècula (Fig. A) i poder aprofitar d'aquesta manera millor l'energia solar per fer reaccions químiques. Aquests tipus d'estructures que conjuguen diversos tipus d'elements s'anomenen dyads o tryads.

# Índex

<b>1- Introducció</b>	<b>1</b>
1.1- Contextualització històrica	1
1.2- Borans, carborans i metal·lacarborans	2
1.3- Reacció de Wittig	3
1.4- Estilbens	5
1.5- <i>Dyads, tryads</i> i producció d'hidrogen	6
<b>2- Objectius</b>	<b>7</b>
<b>3- Resultats</b>	<b>7</b>
3.1- Síntesi de metal·lacarborans estilbènics	8
3.1.1- Síntesi de compostos mono- i di-clorometilaromàtics	9
3.1.2- Síntesi de sals de fosfoni	9
<b>4- Discussió</b>	<b>10</b>
4.1- Síntesi de compostos clorometilaromàtics	10
4.2- Síntesi de sals de fosfoni	11
4.3- Reacció de Wittig	12
4.4- Purificació dels metal·lacarborans estilbènics, eliminació $\text{OPPh}_3$	16
4.5- Isomeria dels estilbens	18
4.6- Síntesi de cations electro-/fotoactius de Ruteni	19
<b>5- Conclusions</b>	<b>20</b>
<b>6- Part Experimental</b>	<b>21</b>
6.1- Tècniques experimentals i instrumental emprat	21
6.2- Reactius i dissolvents	22
6.3- Síntesi de productes	23
<b>7- Bibliografia</b>	<b>29</b>
<b>Annex</b>	<b>31</b>

## 1. Introducció

El bor és un element de la taula periòdica pertanyent al grup 13. És l'únic element del seu grup que és un no-metall. Per començar, el bor només té 3 electrons de valència i posseeix una propietat anomenada catenació que consisteix en la possibilitat de poder formar enllaços covalents entre àtoms de la mateixa natura per formar molècules polièdriques o clústers. A la natura es troba com a borats en els minerals bòrax, ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), kernita, ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) i ulexita, ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>1</sup> El bor metàl·lic presenta dues formes al·lotròpiques: el bor amorf (pols marró) i el bor metàl·lic (negre).

### **1.1. Contextualització històrica:**

Els compostos de bor es coneixen des de fa milers d'anys. El seu nom prové de l'àrab *buraq* i del persa *burah*. Es sap també, que els egipcis utilitzaven minerals de natró, que contenen alguns borats, per a les momificacions, així com la Xina i l'Antiga Roma que els utilitzaven en la fabricació de vidre. Al s. VIII els borans s'empraven en la refinaria d'or i plata, però no fou fins l'any 1808 quan Humphry Davy, Gay-Lussac i L. J. Thénard<sup>2</sup> obtingueren, per primer cop, bor amb un 50% de puresa, tot i això, cap d'ells l'identificaren com a un nou element, sinó que fou Jöns Jacob Berzelius qui ho assignà l'any 1824. Al 1909 el químic W. Weintraub<sup>3</sup> obtingué per primer cop bor pur. L'any 1912 es van descobrir els primers borans a mans de Stock,<sup>4</sup> tot i tenir només un interès teòric. La caracterització estructural dels borans s'inicià cap el 1941 quan es proposa un borohidrur d'Urani per a la separació isotòpica del metall.

Al 1946 i durant la guerra freda, s'utilitzaven el  $\text{B}_5\text{H}_9$  i el  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ <sup>5</sup> com a possibles combustibles per a coets. Per aquests fets i per la introducció del concepte de 3-centres 2-electrons, a mans d'en Longuet-Higgins,<sup>6</sup> es consolidà una base prou sòlida per al coneixement actual de la química del bor. Finalment, l'any 1976 William N. Lipscomb<sup>7</sup> rebé el premi Nobel de química "pels seus estudis en l'estructura dels borans il·luminant problemes en l'enllaç químic". I l'any 1979 Herbert C. Brown i Georg Wittig<sup>8</sup> l'obtingueren, el primer "pel desenvolupament de compostos de bor en reactius importants en síntesi orgànica".

## 1.2. Borans, carborans i metal·lacarborans:

En el 1912 Alfred Stock<sup>4</sup> va descobrir una família de compostos, formats exclusivament per bor i hidrogen, que anomenà borans. Aquests són un grup extens de compostos amb fórmula molecular  $B_xH_y$ , àmpliament estudiats a partir de la dècada dels 50. Els borans no són presents de manera natural a la Terra. El més senzill dels borans és el  $BH_3$  (en forma de gas) tot i que fàcilment dimeritza. Els borans més importants són el  $B_2H_6$  (diborà), el  $B_5H_9$  (pentaborà) i el  $B_{10}H_{14}$  (decaborà).

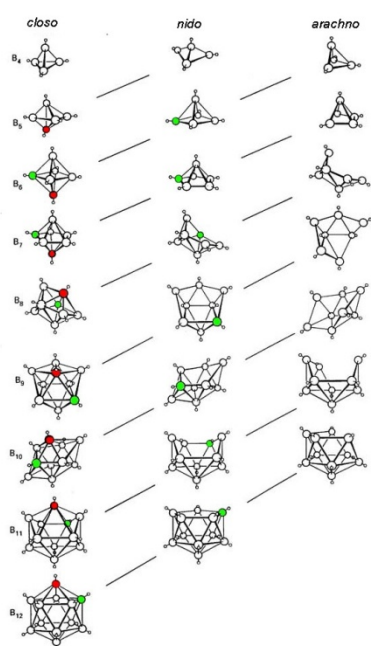


Fig. 1.1. Estructures dels clústers de bor.

El bor comparteix algunes propietats amb el seu veí de la taula periòdica, el carboni, una d'elles és la ja esmentada catenació. Degut a que el bor té 4 orbitals i 3 electrons de valència, la formació de clústers és més afavorida que la de cadenes, i per això aquests compostos s'anomenen “deficients en electrons”.<sup>6</sup> Degut a l'elevat nombre de coordinació dels àtoms de bor en el clúster, els enllaços no es poden descriure en termes d'enllaç covalent localitzat bicèntric, sinó que es descriuen com a enllaços a dos electrons deslocalitzats entre tres centres (2e3c).

Quan en un clúster de bor, s'hi canvia un vèrtex B-H per un C-H, els compostos s'anomenen carborans,<sup>9</sup> aquests tenen les mateixes estructures que els borans.

La fórmula molecular dels carborans és  $[C_nB_mH_{n+m+p}]^x = [(CH)_n(BH)_mH_p]^x$ , on  $n$  és el nombre d'àtoms de carboni del clúster,  $m$  és el nombre d'àtoms de bor del clúster,  $p$  és el nombre d'hidrògens pont i  $x$  la càrrega de la molècula. Tots ells segueixen el que avui dia coneixem com a regles de Wade. Aquestes diuen que, per a mantenir cohesionada l'estructura dels clústers, hi ha uns requisits electrònics. Aquests requisits electrònics foren estudiats per Wade, Rudolph, Mingos i Williams,<sup>10,11,12</sup> que van designar el nombre total d'electrons esqueletals en funció del nombre de vèrtexs ocupats ( $n$ ) del clúster; així doncs, si el clúster consta de  $2n+2$  electrons esqueletals, els compostos s'anomenen *closo*-, si n'hi ha  $2n+4$  *nido*-, i si n'hi ha  $2n+6$  són els compostos *arachno*-, i per últim,  $2n+8$  per als compostos *hypho*- (Fig. 1.1).

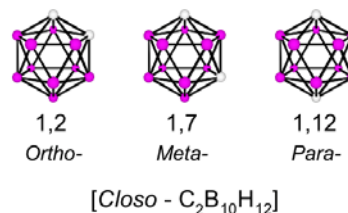


Fig. 1.2. Isòmers del carborà

Els carborans més importants i més estudiats en les últimes dècades són els clústers icosaèdrics que contenen dos àtoms de carboni, anomenats dicarba-*closo*-dodecaborans, amb fórmula empírica  $C_2B_{10}H_{12}$ . Existeixen 3 isòmers per a aquesta fórmula anomenats col·loquialment com a *orto*-carborà, *meta*-carborà i *para*-carborà (Fig. 1.2).

Atacant nucleofilicament aquests carborans, es produeix la degradació parcial del clúster, per l'extracció d'un vèrtex B-H.

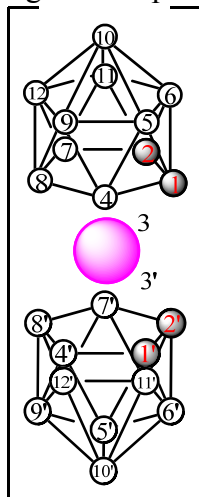


Fig 1.4. Enumeració atòmica del cosà

D'aquesta manera s'obté el que coneixem com a anió dicarballur<sup>14</sup>. Aquest anió té unes propietats molt similars a l'anió ciclopentadienur, degut a que els àtoms que

formen la cara pentagonal oberta tenen orbitals  $sp^3$  dirigits vers la posició vacant (Fig. 1.3). La combinació lineal d'aquests cinc orbitals atòmics donen com a resultat cinc orbitals moleculars, tres d'ells enllaçants i dos antienllaçants. Els tres orbitals enllaçants estan ocupats per 6 electrons deslocalitzats per tota la cara pentagonal, situació comparable amb l'anió ciclopentadienur. L'anió dicarballur pot aportar sis electrons a un metall de transició acceptor, els mateixos que l'anió ciclopentadienur [ $\eta^5$ - $C_5H_5$ ], amb la diferència que l'anió dicarballur aporta una càrrega negativa més que el ciclopentadienur.

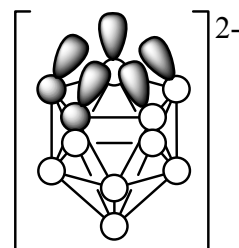
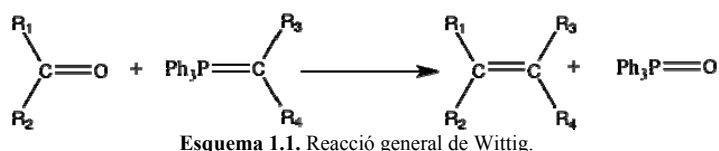


Fig 1.3. orbitals atòmics de l'anió dicarballur

Com ja s'ha esmentat, l'anió dicarballur pot complexar cations metàl·lics de la mateixa forma que el ciclopentadienur.<sup>15</sup> El complex que més s'ha estudiat en el nostre grup d'investigació i en concret en aquest treball de màster és l'anió cobaltabisdicarballur (cosà)  $[Co(C_2B_9H_{11})_2]^-$ . A la figura 1.4 es pot veure la seva estructura, junt amb l'enumeració dels nuclis atòmics.<sup>14</sup>

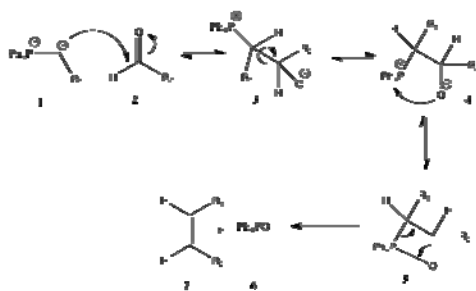
### 1.3. Reacció de Wittig:

La reacció de Wittig<sup>15</sup> és una de les reaccions més utilitzades pel que fa a la formació de dobles enllaços



Esquema 1.1. Reacció general de Wittig.

$C=C$ . La reacció es duu a terme entre un al·dehid o cetona i un ilur de fòsfor (també conegut com a reactiu de Wittig); com a resultat s'obté una olefina i òxid de trifenilfosfina (Esquema 1.1).

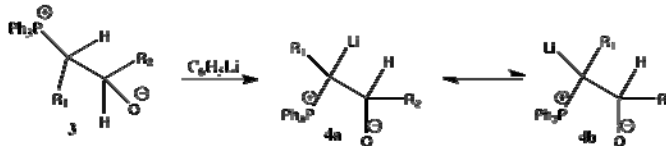


Esquema 1.2. Mecanisme reacció de Wittig

George Wittig va rebre el premi Nobel de química l'any 1979.<sup>8</sup> Si observem el mecanisme descrit a l'esquema 1.2, es pot observar que segons el mecanisme de la reacció, l'intermedi betaínic **3** (que té els grups  $R_1 - R_2$  i  $Ph_3P^+ - O^-$  en trans-diaxial) es reorganitza rotant sobre l'enllaç C – C, per generar l'intermedi betaínic

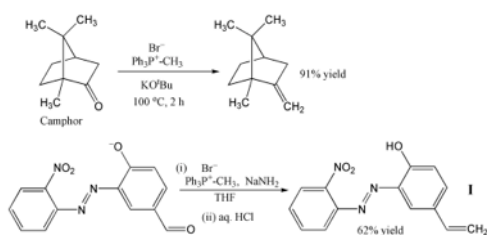
**4**. Un cop orientats es forma l'enllaç P – O, donant com a resultat l'oxafosfetà **5**, que evoluciona en la formació majoritària de l'isòmer Z.

Tot i que existeixen exemples a la bibliografia de reaccions de Wittig amb formació majoritària d' isòmers *trans*-<sup>16</sup> o *cis*-<sup>17</sup>. Schlosser<sup>16c,18</sup> va observar, que la formació de l'isòmer Z i E de la olefina, venia determinada segons l'intermedi betaínic que es formi. En el tractament de l'intermedi **3** es poden donar dues formes de la



Esquema 1.3. Interconversió de la eritrobetaína 4a en la treobetaína 4b.<sup>18</sup>

betaína: la eritrobetaína (**4a**) i la treobetaína (**4b**), cadascuna conduent a un regioisòmer diferent (Esquema 1.3). En el cas de la eritrobetaína, aquesta condueix a la formació de l'isòmer Z mentre que la treobetaína condueix a la formació del regioisòmer E.



Esquema 1.4. Exemples d'ús de la reacció de Wittig.<sup>19,20</sup>

L'equilibri entre les dues formes de la betaína es duu a terme per tractament de l'intermedi **3** amb PhLi o amb *n*-BuLi, fet que fa que es desprotoni el carboni adjacent al fòsfor i es pugui dur a terme l'equilibri entre les formes **4a** i **4b**.

L'ús més comú de la reacció de Wittig ha estat la conversió de cetones molt impedides estèricament en grups metilè (Esquema 1.4). Tot i aquest ús, en aquest treball de màster, el que s'ha intentat és utilitzar la reacció de Wittig per un propòsit diferent. El treball que s'ha dut a terme és trobar un mètode per a la síntesi d'estilbens (Apartat 1.4).

Una altra modificació que es va fer a la reacció de Wittig fou el que avui en dia es coneix com a reacció de Horner-Wadsworth-Emmons, que consisteix en la reacció d'un carbanió fosfonat estabilitzat (Fig. 1.5) amb un al·dehid o cetona per obtenir



majoritàriament E-alquens.<sup>21</sup> Inicialment fou anunciada per Horner<sup>22</sup> com una modificació de la reacció de Wittig, i posteriorment fou desenvolupada per Wadsworth i Emmons.<sup>23</sup>

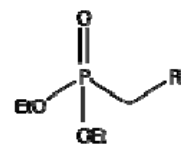


Fig. 1.5. Estructura del fosfonat de Horner.

#### 1.4. Estilbens:

L'estilbè (1,2-difeniletilè) és un compost incolor, molt poc soluble en aigua i amb una baixa reactivitat.<sup>24</sup> Existeixen dos possibles isòmers, l'E-estilbè i el Z-estilbè (Fig.

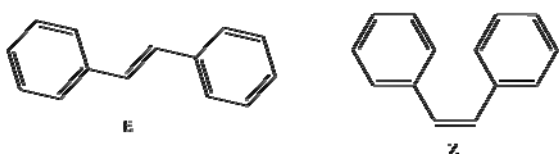


Fig 1.6. Estructura dels dos isòmers de l'estilbè.

1.6). Cadascun d'ells amb unes propietats diferenciades. L'E-estilbè és el més estable dels dos, ja que l'isòmer Z presenta més impediment estèric, això fa que els seus punts de fusió variïn de E-estilbè

125°C a Z-estilbè 6°C. Una de les característiques de l'estilbè és la possibilitat d'interconversió d'un isòmer en l'altre. Hi ha un procés d'isomerització del regioisòmer E en el Z mitjançant un procés fotoluminiscent, mentre que la interconversió de l'isòmer Z es duu a terme per calor o per llum.

Els estilbens, degut a la seva alta conjugació absorbeixen llum amb màxims d'absorbància entre 300 i 400 nm depenent dels substituents. D'altra banda també presenten unes propietats fluorescents degut a la excitació dels electrons  $\pi$  conjugats del grup etilè a orbitals  $\pi^*$ . En aquests processos d'absorció i fluorescència, els processos d'isomerització i d'excitació d'electrons  $\pi$  són competitius.

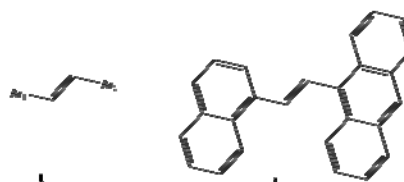


Fig. 1.7.1 fórmula general dels estilbens.  
2 exemple d'un estilbè asimètric.

S'anomenen estilbens<sup>25</sup> aquelles molècules que, si bé no són l'estilbè, tenen una estructura i unes propietats molt semblants, essent el grup etilè central comú a totes elles, i variant els grups fenils per diferents grups aromàtics (Fig. 1.7).

Hi ha diferents mètodes clàssics per a la síntesi dels estilbens:

- Condensació tipus aldòlica.<sup>26</sup>
- Mètode de Siegrist.<sup>27</sup>
- Reacció de Wittig – Horner.<sup>21-23, 28</sup>
- Reacció de Heck.
- Reacció de Negishi – Stille.

- Reacció de Barton – Kellogg – Staudinger.<sup>29</sup>
- Reacció de McMurry.<sup>30</sup>
- Reacció de Perkin.<sup>31</sup>

De totes elles, en aquest màster s'ha treballat la reacció de Wittig com bé se'n parla en l'apartat 1.3 i més endavant en la memòria.

### **1.5. Dyads, tryads i producció d'hidrogen:<sup>32</sup>**

A l'actualitat les energies renovables es presenten com una alternativa per a la sostenibilitat del planeta i el seu desenvolupament suposa un repte tant a nivell científic com tecnològic. Actualment es fa un abús dels combustibles fòssils. Es sap que aquests tenen una vida limitada ja que s'acabaran esgotant i, a més a més, la seva crema provoca l'emissió de gasos d'efecte hivernacle. Per reduir aquests factors, una de les fonts d'energia renovables que s'estan estudiant és la combustió d'hidrogen. Aquesta aporta una gran quantitat d'energia i a més a més, el subproducte de la reacció és aigua, d'aquesta manera, evitem l'emissió de gasos nocius i augmentem l'eficiència energètica. Tot i això, el gran problema en la combustió d'hidrogen és precisament la seva obtenció i el seu emmagatzematge. Es coneix que l'aigua es redueix a  $H_2$ , però el consum energètic per produir-lo és massa elevat. Una alternativa és l'ús de l'energia solar per a produir el trencament de l'aigua. Aquesta idea sorgí de l'estudi de la naturalesa i en particular de la fotosíntesi, on la llum solar és aprofitada i convertida en energia química per dur a terme reaccions.

Fixant-nos en aquest darrer punt, en aquest treball hem volgut sintetitzar molècules que puguin combinar elements fotoactius amb elements electroactius, d'aquesta manera estariem sintetitzant el que s'anomena un *dyad* o un *tryad*. Un *dyad* és un element compost per un sensibilitzador, normalment fotosensibilitzador, i un donador o acceptor. En el nostre cas, la partestilbènica de la molècula serà el fotosensibilitzador, que mitjançant l'acció de la llum solar podrà excitar un electró del sistema  $\pi$ -conjugat. Un cop excitat aquest electró, pot ser conduït cap a un element electroacceptor degut a la alta conjugació de l'espècie. En el nostre cas, aquest element electroacceptor serà el metal·lacarborà. Els anions dicarballur presenten alta deficiència electrònica, el que farà que l'electró excitat sigui atret cap als clústers. Alhora el metal·lacarborà posseeix un metall de transició al centre, per tant es tracta d'un element electroactiu, capaç de realitzar reaccions redox, com la de reducció de l'aigua. D'altra banda, les molècules

presentades en aquest màster, els metal·lacarborans estilbènics, presenten una càrrega formal negativa, el que permet d'adjuntar un catió electroactiu (com pot ser un  $[\text{Ru}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ ) i obtenir d'aquesta manera un *tryad* que inclouria 2 elements fotoactius, 2 elements electroactius i un element fotoelectroactiu (Fig. 1.8.).

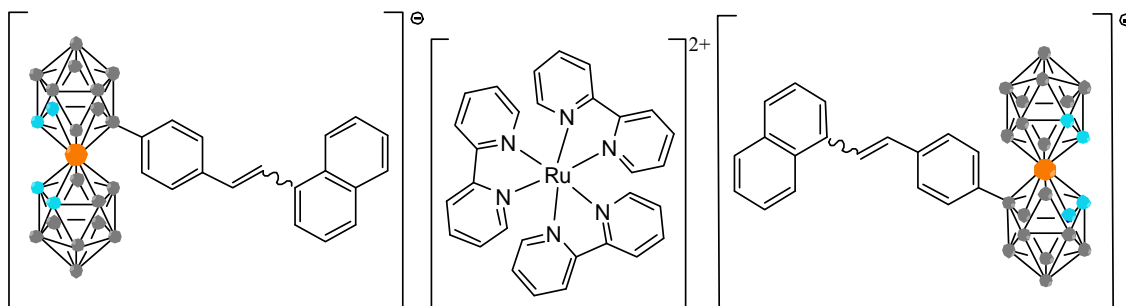


Fig. 1.8. Estructura d'un *tryad*.

## 2. Objectius

- Desenvolupament d'un mètode de síntesi d'anions foto-electroactius (metal·lacarborans estilbènics), mitjançant la reacció de Wittig, per a possibles aplicacions en processos redox de reducció de l'aigua.
- Aplicació del mètode anterior a la preparació de dyads contenint un grup orgànic aromàtic i un metal·lacarborà.

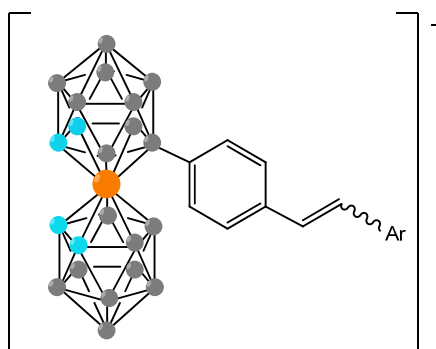
## 3. Resultats:

A l'actualitat, les fonts d'energia renovables són importants per a la supervivència del planeta. Per aquest motiu hi ha moltes investigacions envers la temàtica. L'energia solar s'ha convertit en una de les fonts d'energia renovable que es preveu més útil i més abundant pel futur. És per aquest motiu que l'estudi de nous fotosensibilitzadors és important per a la millora de la seva eficiència. Si ens basem en la natura, en concret en els cloroplasts i el procés de fotosíntesi, s'observa que per a la creació d'un sistema fotosintètic artificial calen diferents components moleculars propers en l'espai amb propietats similars i/o complementàries (elements electroactius, elements fotoactius...). En la recerca que es plantejava en aquest treball, es volien preparar díades, *dyads* en

anglès, amb un element electroactiu (cosà) i un element fotoactiu (grup Ar) connectats per un sistema  $\pi$ -conjugat. A part d'això el cosà ens permet obtenir una molècula aniónica que ens permetrà utilitzar cations electro/fotoactius.

### 3.1. Síntesi de metal·lacarborans estilbènics:

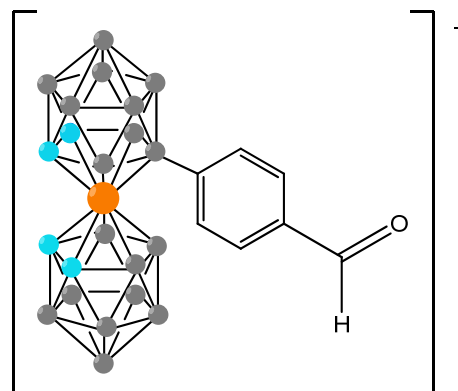
Pels motius esmentats anteriorment, creiem que la síntesi d'estilbens substituïts amb cosà (Fig. 3.1) és d'alt interès per a la nostra investigació.



**Fig 3.1.** Estructura general dels metal·lacarborans estilbènics

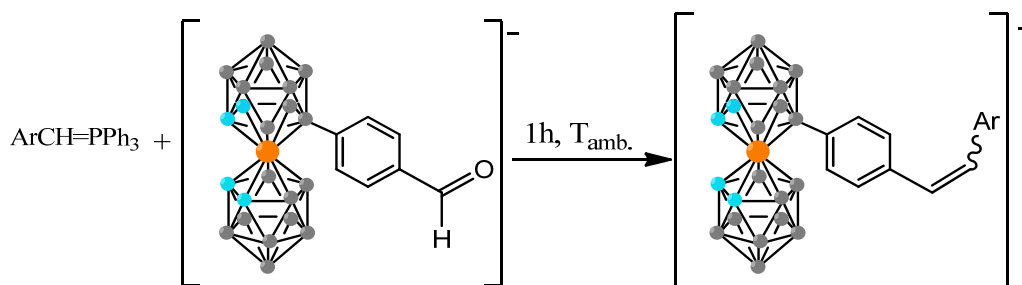
Com s'ha esmentat abans, a la bibliografia,<sup>25</sup> es troben diferents rutes per a la obtenció d'estilbens. Com en el treball de tesi de la doctoranda Ana-Daniela Musteti s'ha desenvolupat un mètode per a l'obtenció del 8-p-cosàbenzaldehyd (Fig. 3.2); s'ha decidit optar per la reacció de Wittig per obtenir els metal·lacarborans estilbènics desitjats.

A partir de l'aldehyd indicat teníem dues opcions: o bé fer-lo reaccionar directament amb un ilur de fòsfor (via 1), o bé, fer diverses transformacions a fi d'obtenir mitjançant reducció de l'aldehyd, la sal de fosfoni corresponent (via 2). La via 1 s'ha estudiat en aquest treball de màster i la via 2 s'està duent a terme per la doctoranda Ana-Daniela Musteti.



**Fig. 3.2.** Estructura del 8-p-benzaldehydcosà

Com indica el mecanisme de la reacció de Wittig, cal fer reaccionar un ilur de fòsfor amb un aldehyd (Esquema 3.1). L'ilur de fòsfor prové de la sal de fosfoni corresponent. i aquesta, de la reacció de compostos

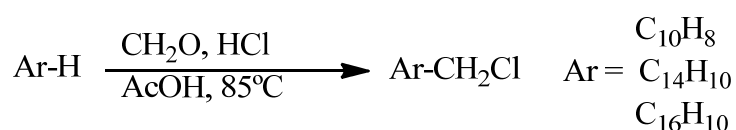


**Esquema 3.1.** Reacció general de Wittig per a la formació de metal·lacarborans estilbènics

clorats amb trifenilfosfina. Degut a l'elevat cost d'adquisició dels compostos clorometilaromàtics, es va realitzar una cerca bibliogràfica per buscar-ne mètodes de síntesi.

### 3.1.1. Síntesi de compostos mono- i di-clorometilaromàtics:

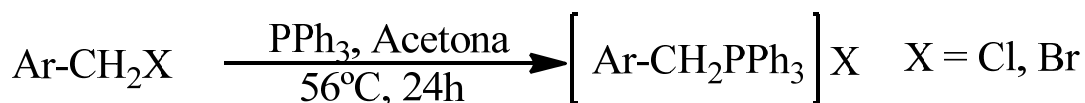
La síntesi de compostos mono- i di-clorometilaromàtics, a partir dels corresponents aromàtics, és el primer pas que s'ha dut a terme. S'han sintetitzat 2 compostos mono-clorometilaromàtics: 1-clorometilnaftalè,<sup>33</sup> i 1-clorometilpirè, i un compost di-clorometilaromàtic: 9,10-diclorometilantracè<sup>34</sup> (Esquema 3.2).



**Esquema 3.2.** Reacció general d'obtenció de compostos clorometilaromàtics

### 3.1.2. Síntesi de sals de fosfoni:

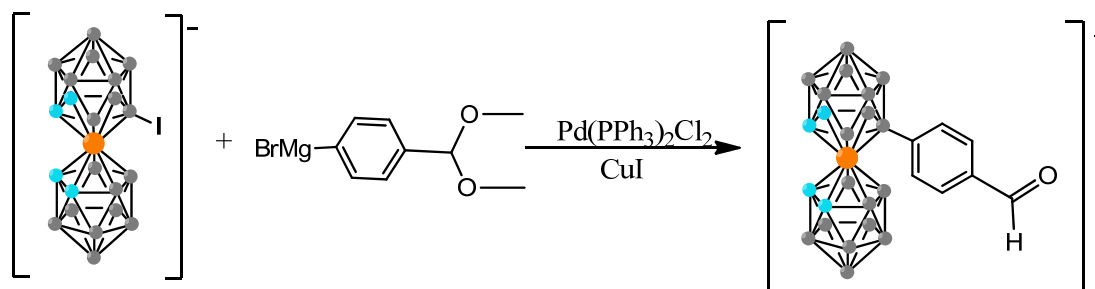
La següent etapa per a poder fer la reacció de Wittig és la transformació dels compostos clorometilaromàtics anteriors en les sals de fosfoni corresponents. En aquest apartat s'han sintetitzat les següents sals: clorur de 1-trifenilfosfonimetilnaftalè, clorur de 9,10-bis(trifenilfosfonimetil)antracè, clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-o-xilè, clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-m-xilè, i bromur de  $\alpha$ -bromo- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-p-xilè, (Esquema 3.3).



**Esquema 3.3.** Reacció general d'obtenció de sals de fosfoni

Pel que fa a la síntesi de l'aldehid, aquesta és més complexa que les anteriors (Esquema 3.4). Es parteix del 8-iodecosà com a sal de Cesi<sup>35</sup> i s'afegeix  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  i  $\text{CuI}$  com a co-catalitzadors de la reacció. Posteriorment s'afegeix una dissolució, aprox. 2.7 M de bromur de (4-(dimetoximetil)fenil)magnesi en THF (preparada abans d'utilitzar), i després de la purificació s'obté l'aldehid com a sal de tetrametilamoni. Un cop obtinguts els productes de partida, s'ha realitzat la reacció de Wittig (Esquema 3.1) per a la obtenció dels estilbens:  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{10}_{\text{E,Z}})$ ,  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{15}_{\text{E,Z}})$ ,  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{11}_{\text{E,Z}})$ ,

$[N(CH_3)_4](13_{E,Z})$ ,  $[N(CH_3)_4](12_{E,Z})$ ,  $[N(CH_3)_4](14_{E,Z})$ ,  $[N(CH_3)_4](16_{E,Z})$ ,  
 $[N(CH_3)_4](17_{E,Z})$ .



Esquema 3.4. Reacció tipus Kumada d'obtenció del 8-p-benzaldehidcosà

## 4. Discussió:

Aquesta part està dividida en 6 apartats: 4.1. Síntesi de compostos clorometilaromàtics, 4.2. Síntesi de sals de fosfoni, 4.3. Reacció de Wittig, 4.4 Purificació dels metal·lacarboranestilbènics, 4.5. Isomeria dels estilbens, 4.6. Síntesi de cations electro-/fotoactius de Ruteni.

### 4.1. Síntesi de compostos clorometilaromàtics:

L'elevat preu dels compostos clorometilaromàtics han fet que haguem de sintetitzar els productes de partida anomenats clorometilaromàtics. S'ha fet una cerca bibliogràfica i s'ha trobat un llibre on es descriuen diversos processos de clorometilació de compostos orgànics.<sup>36</sup> En tots els mètodes descrits s'utilitzen els mateixos reactius, la

única diferència és l'ús o no de catalitzador i la naturalesa d'aquest. Com hi ha descrit un mètode de preparació del 1-clorometilnaftalè, que és un dels compostos que ens vàrem proposar de sintetitzar, s'ha utilitzat aquest mètode per a la seva síntesi.

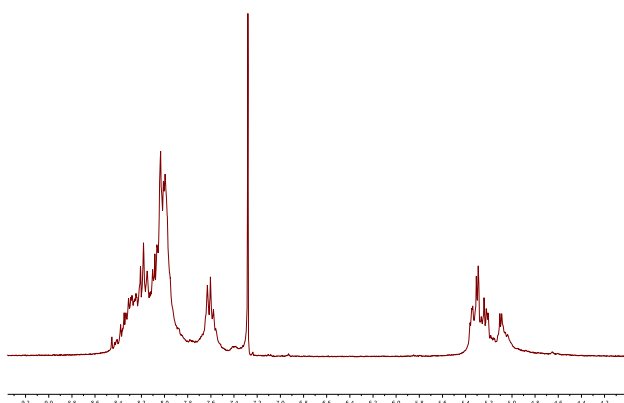


Figura 4.1. Espectre de  $^1H$  RMN del compost(6).

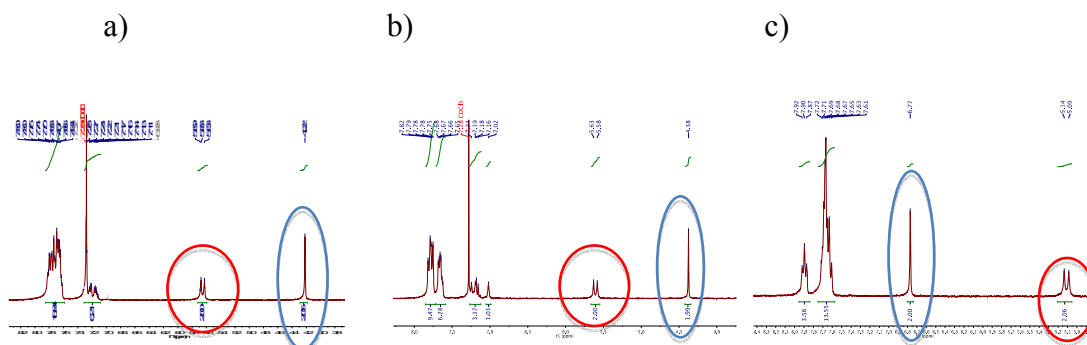
En aquest cas, s'utilitza àcid ortofosfòric com a catalitzador. En el cas del procediment trobat per a la síntesi del 9,10-diclorometilantracè<sup>34</sup> no s'utilitza

cap tipus de catalitzador, és per això que hem estès aquesta reacció a la síntesi d'altres compostos clorometilaromàtics. Quan s'ha intentat de fer la reacció amb pirè, s'ha vist per  $^1\text{H}$ -RMN que, a part del producte desitjat, s'obtenen altres isòmers mono-substituïts i possiblement la formació de productes de disubstitució. Pel que fa a la purificació del producte, s'ha provat de separar per capa prima de sílice. Per això, es varen fer una bateria de proves per trobar un dissolvent o barreja de dissolvents adients per a la separació. El millor resultat obtingut fou l'elució amb hexà, on una franja quedava totalment retinguda i l'altra tenia un  $R_f \sim 0.3$ . La nostra hipòtesi és que els productes di-substituïts queden retinguts mentre els mono-substituïts tenen una menor interacció amb la sílice fent que el seu desplaçament sigui major. Un altre problema a l'hora de separar aquest producte és la seva poca solubilitat en qualsevol dels dissolvents convencionals. Tot i aquesta separació, tal com es pot observar en la Fig. 4.1, el producte final que s'obté no és un producte pur, segurament per la presència d'isòmers constitucionals de posició. On hauria d'aparèixer un singlet, cap als 5.2-5.4 ppm apareix un multiplet que indica la presència de diversos  $\text{Ar-CH}_2\text{Cl}$  de diferent naturalesa.

#### 4.2. Síntesi de sals de fosfoni:

A la literatura es va trobar un article<sup>34</sup> on es descrivia un mètode de síntesi de sals de fosfoni molt directe i amb una fàcil purificació, per aquest motiu s'ha utilitzat en tots els productes que hem sintetitzat. Els primers productes sintetitzats van ser: el 1-trifenilfosfoniometilnaftalè i el 9,10-bis(trifenilfosfoniometil)antracè, degut a la di-substitució d'aquest darrer producte, que ens obria les portes a diferents tipus de productes finals, vam decidir d'utilitzar xilens substituïts per obtenir les sals de fosfoni corresponents i comparar posteriorment els possibles efectes entre els productes substituïts en la posició *orto*-, *meta*- o *para*-.

Un cop realitzades les reaccions de formació d'aquestes sals de fosfoni, es van caracteritzar per  $^1\text{H}$  RMN, i es va observar que només s'obtenien els productes de mono-substitució (Fig. 4.2). Això ens va sorprendre ja que degut a l'experiència anterior s'esperava la di-substitució, però alhora aquest fet ens permetia de poder substituir la molècula i seguir tenint un grup funcional per a posteriors reaccions.



**Fig. 4.2.** Espectre de  $^1\text{H}$  RMN de: a) compost (7), b) compost (8), compost (9).

Com es veu en la figura 4.2, els cercles vermells marquen els senyals corresponents als hidrògens enllaçats a un C-P, i els cercles blaus marquen els senyals corresponents als hidrògens enllaçats a un C-X (on X és Cl (a,b) o Br (c)).

Es va decidir purificar aquests productes i utilitzar-los com a reactius de Wittig en l'acoblament amb l'aldehid (**1**). En fer això, es pensava en una posterior substitució del grup  $-X$  (Cl o Br) per aquell grup funcional que més ens convingués pel tema d'interès d'aquest màster.

### 4.3. Reacció de Wittig:

Com s'ha esmentat amb anterioritat, s'ha utilitzat la reacció de Wittig per a l'obtenció de metal-lacarborans estilbènics. Això ha comportat l'estudi d'un mètode general d'obtenció d'estilbens basat en la reacció de Wittig.

Per endegar el mètode, ens hem basat en diferents mètodes descrits a la literatura. Primer s'havia d'escollir un dissolvent adequat on poder realitzar la reacció. En segon terme, havíem d'escollir la base més adient per a formar l'ilur de fòsfor. En tercer lloc es va estudiar el temps de reacció i per últim la temperatura de formació de l'ilur de fòsfor.

#### - Elecció del dissolvent:

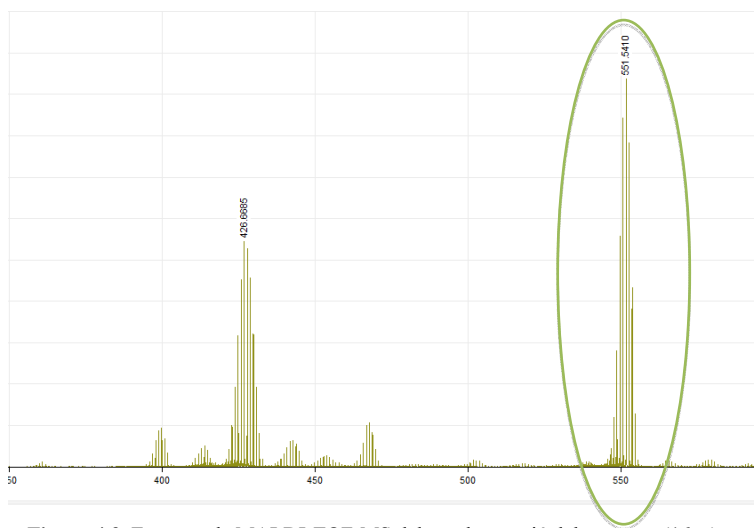
Segons la majoria de mètodes descrits a la literatura, per a la reacció de Wittig, s'ha d'utilitzar un dissolvent polar apròtic, els dos dissolvents més utilitzats són l'èter dietílic i el THF. Per a la nostra reacció s'havia d'escollir un dissolvent que solubilitzés la sal de tetrametilamoni del 8-p-benzaldehidcosà(**1**). El nostre producte de partida és soluble en tots dos dissolvents, però s'observa una major solubilitat en THF. D'altra



banda, i com s'explicarà en el següent apartat, la base escollida per a dur a terme les reaccions també juga un paper important, i degut a que dues de les bases proposades es venen com a dissolució en THF, ja teníem el dissolvent idoni per a realitzar la reacció.

**- Elecció de la base i estudi del temps de reacció:**

Com el <sup>t</sup>BuOK és una de les bases més utilitzades per a la reacció de Wittig, es va decidir de provar-lo per a les nostres síntesis. En el primer intent de fer la reacció, aquesta no va ser



**Figura 4.3.** Espectre de MALDI-TOF-MS del cru de reacció del compost (**16F.7**).

satisfactòria, aleshores partíem de 1 equivalent d'aldehid i 1.2 equivalents de 1-trifenilfosfoniometilnaftalè(**3**) i base. Com no s'observava la presència del producte final, vam decidir d'augmentar a 1.5 els equivalents de base, sense obtenir èxit tampoc en aquest cas. Com a darrer intent vam decidir de provar a fer la reacció amb 4 equivalents de base, i en aquest cas vàrem observar per primer cop per MALDI-TOF-MS el senyal del pic molecular a 551 m/z (Fig. 4.3) amb la típica distribució isotòpica de bor. Observat el fet que els equivalents de base presents en la reacció és important, es va fer un escanejat d'equivalents de base des d'un equivalent a 4 equivalents per veure si hi havia reacció o no (Taula 1). Un cop es va saber que a partir de 2,5 equivalents hi havia reacció, es va fer un escombrat més acurat a fi d'obtenir el millor resultat per al rendiment de la reacció (Taula 2).

Com s'observa a la taula 4.2, a partir de 3.4 equivalents obtenim la mateixa conversió en la reacció. Per això s'estipula que a partir d'ara s'utilitzaran 3.4 equivalents de base per a la reacció.

Mentre fèiem l'estudi dels equivalents de base, explicat anteriorment, s'estudiava també el temps de reacció. Quan s'afegia la base a la suspensió de sal de fosfoni en THF, aquesta reaccionava espontàniament dissolent el sòlid i canviant el

color de la dissolució. Per això es va decidir afegir la base en fred, gota a gota, i posteriorment deixar-la 20 min amb agitació. Posteriorment es va retirar el bany de gel

Equivalents de base	Hi ha reacció?
1	No
1.5	No
2	No
2.5	Si
3	Si
4	Si

**Taula 4.1.** Resum d'experiències variant els equivalents de base i el seu resultat

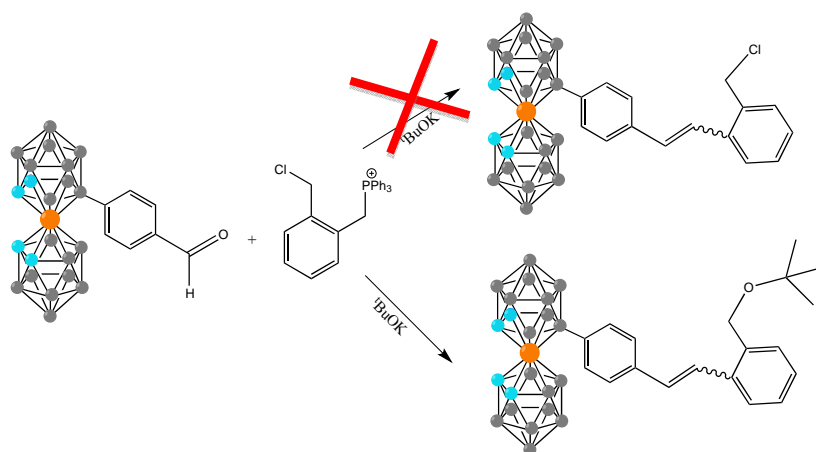
Equivalents base	Conversió %
3.2	60%
3.4	70%
3.6	70%
3.8	70%

**Taula 4.2.** Resum d'experiències variant els equivalents de base i comparant la conversió, basant-nos en espectres de MALDI-TOF-MS

- aigua i es va deixar que la dissolució assolís temperatura ambient (aprox. 30 min). Tot seguit s'afegia la dissolució d'aldehid, en THF, gota a gota. Des del moment de l'addició es treu una mostra als 30', 60', 120', 180' i 240' de reacció i s'analitza per MALDI-TOF-MS. Es va veure que als 60' de reacció s'obtenia el pic més alt en l'espectre, i des dels 120' endavant aquest evolucionava cap a subproductes de reacció de major pes molecular.

D'aquesta manera ja teníem definit el mètode de síntesi de metal-lacarborans estilbènics. En resum, el mètode consisteix en: 1equivalent d'aldehid, 1.2 equivalents de sal de fosfoni i 3.4 equivalents de base. Iniciant la reacció a 0°C durant 20 min i posteriorment deixar que assoleixi temperatura ambient. Un cop afegit l'aldehid deixar la mescla agitant durant un hora i fer el *quenching* de la reacció amb aigua.

Un cop establert el mètode de síntesi, es va iniciar tot un ventall de reaccions per obtenir els productes que es presenten en aquest treball de màster. La primera síntesi fou la del compost (**10<sub>E,Z</sub>**). Partint del Clorur de  $\alpha$ -cloro-  $\alpha'$ -trifenilfosfoni-*o*-xilè(**7**). Un cop feta la reacció i analitzada per MALDI-TOF-MS es va observar que segons la massa del pic molecular, el compost final no duia el grup funcional Ar-CH<sub>2</sub>Cl, sinó que s'havia



**Esquema 4.1.** Reacció de Wittig esperada, i reacció de Wittig real amb substitució nucleòfila.

perdut el Cl i teníem un grup  $t\text{BuO}$ . Per tant, a part de la reacció de Wittig s'ha donat una reacció de Substitució Nucleòfila al carboni  $\alpha$  de l'o-xilè (Esquema 4.1).

Vist aquest fet, es va decidir de provar dues bases diferents menys nucleòfiles que el  $t\text{BuO}$  i amb diferents pKa. Es van fer en paral·lel les 3 reaccions, utilitzant com a base:  $t\text{BuOK}$ , LDA i DBU. Cadascuna d'elles amb propietats diferents, i donant resultats diferents en la reacció.

En la primera reacció amb LDA, la reacció no va tenir èxit, però com l'ampolla que contenia el producte ja feia temps que estava oberta, es va sospitar que la concentració real no fos la inicial de quan es va comprar (1.8 M en THF). Es va procedir doncs a la valoració per trobar la concentració real de LDA. Per a la valoració, es va fer servir el mateix procediment de valoració del n-BuLi. A un baló s'afegeixen 130 mg de mentol, 10 ml de THF i 5 mg de 2,2'-dipiridil, que farà el paper d'indicador. Es valora amb la dissolució de LDA fins que la dissolució inicial canvia de groc a vermell intens. Un cop valorada la dissolució es va obtenir una concentració de 0.9M, per tant la reacció inicial no tenia els equivalents de base suficients per a realitzar la reacció de Wittig. Es va repetir el procediment afegint en aquest cas el doble de volum de la dissolució de LDA en THF. En aquest cas la reacció fou satisfactòria i els resultats dels experiments es resumeixen en la taula 4.3.

En les cerques bibliogràfiques que s'han fet, s'ha trobat que els ilurs de fòsfor tenen un  $\text{pK}_a = 20\text{-}22$  depenent dels substituents. Per aquest fet, és de suposar que la reacció amb LDA serà més afavorida que amb DBU i amb el  $t\text{BuOK}$ . Quan es van calcular les conversions en funció dels espectres de MALDI-TOF-MS, es va observar que la conversió del LDA i de la DBU són pràcticament iguals. Això podria ser degut a que quan la DBU es protona, el clorur de  $\text{DBUH}^+$  és insoluble en THF i aquesta força motriu desplaça l'equilibri per a la formació de l'ilur de fòsfor.

Base	<sup>t</sup> BuOK	LDA	DBU
Naturalesa	Alcòxid	Amidur	Amina
pKa	19	41	13.2
Concentració	1M en THF	0.9M en THF	-----
Producte obtingut	(15 <sub>E,Z</sub> )	(10 <sub>E,Z</sub> )	(10 <sub>E,Z</sub> )
Conversió	70%	72%	65%

Taula 4.3. Resum de les bases utilitzades i productes obtinguts.

#### - Temperatura de reacció:

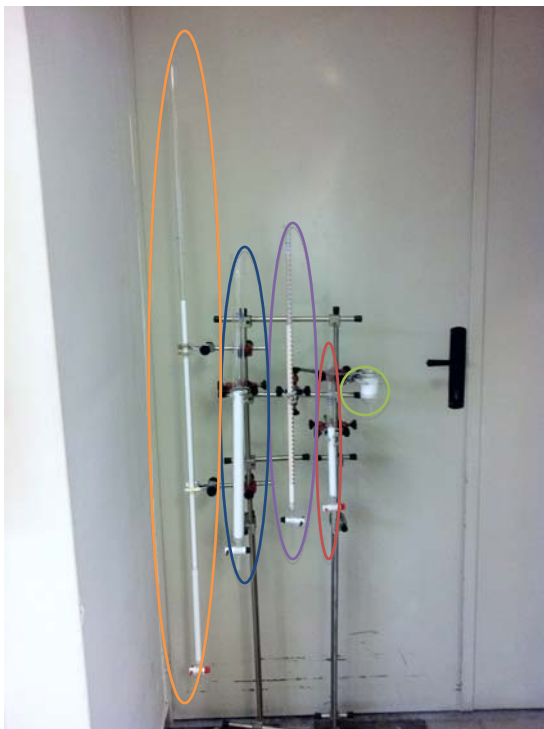
Com en la síntesi amb <sup>t</sup>BuOK en el cas de l'orto derivat del xilè, s'observa la substitució del Cl pel grup <sup>t</sup>BuO, s'estan fent proves a diferents temperatures per evitar la substitució nucleòfila. De moment només s'ha realitzat una prova, que consistia en fer l'addició de la base a -12°C i la reacció de Wittig a 0°C. En aquest cas també es va observar el fet de la substitució. El següent experiment que tenim en ment és reduir la temperatura d'addició de la base a -78°C i la temperatura de reacció de la Wittig a -12°C. I si aquesta prova no fos satisfactòria, provaríem de fer tota la reacció a -78°C.

#### 4.4. Purificació dels metal·lacarborans estilbènics, eliminació O=PPh<sub>3</sub>:

Un cop sintetitzats els productes, s'havia de trobar una manera de purificar-los. Per l'experiència anterior del grup, sabem que la separació dels metal·lacarborans és exitosa en plaques preparatives de sílice. Abans d'arribar a aquest punt però, s'havia d'eliminar l'òxid de trifenilfosfina, que és el subproducte de la reacció de Wittig. Es va decidir de fer una bateria d'experiències en capes primes de sílice per buscar un dissolvent o barreja de dissolvents que ens separessin l'òxid de trifenilfosfina de la barreja de metal·lacarborans. Es van obtenir dos resultats molt semblants; l'elució amb acetat d'etil i la mescla acetat d'etil:hexà 90:10 donen una separació comparable dels compostos. Degut a aquest fet, vàrem decidir d'optar per l'acetat d'etil com a únic eluent, ja que d'aquesta manera es pot recuperar el dissolvent per destil·lació. Ja que a la capa prima de sílice, els compostos derivats dels metal·lacarborans queden retinguts a la línia base, es va decidir de fer un llit de sílice per a la separació de l'òxid de trifenilfosfina fent-lo eluir amb acetat d'etil. Quan es va fer la elució, es va observar que

l'òxid de trifenilfosfina baixava primer, però molt junt amb els metal·lacarborans.

Després d'analitzar la segona fracció, que té el color típic dels metal·lacarborans, mitjançant  $^1\text{H}$  RMN s'observa que s'ha reduït l'òxid de



**Fig. 4.4.** Columnes utilitzades en el procés de purificació.  
De dreta a Esquerra: lilit de sílice. Columna estreta. Bureta.  
Columna ampla. Columna de 1.5 m.

trifenilfosfina, però encara en segueix sortint. Es va decidir, doncs, de fer una columna de sílice més llarga i prima que el lilit de sílice. Com després d'aquesta columna encara seguia sortint l'òxid de trifenilfosfina, es va decidir de provar una columna més estreta i més alta, i es va utilitzar una bureta per a fer la columna.

En la fotografia (Fig. 4.4) s'observen totes les columnes que s'han utilitzat fins a la completa eliminació de l'òxid de trifenilfosfina, fins i tot es va fabricar una columna de més de 1,5 metres d'alçada tot soldant una columna petita amb un tub de vidre de 1,5 m. Després d'aquesta purificació, el producte encara tenia unes

traces de òxid de trifenilfosfina. Per últim es va decidir d'utilitzar una columna ampla amb una llargada considerable (40 cm de sílice) i per primer cop vam obtenir el producte lliure d'òxid de trifenilfosfina. També s'ha observat que si les columnes s'elueixen amb pressió, a fi de que els productes baixin més de pressa, aquesta és menys efectiva i no s'obté una bona separació. Això també suposa una gran despesa de temps ja que un cop preparades les columnes, es triga tot un dia a recollir el producte desitjat.

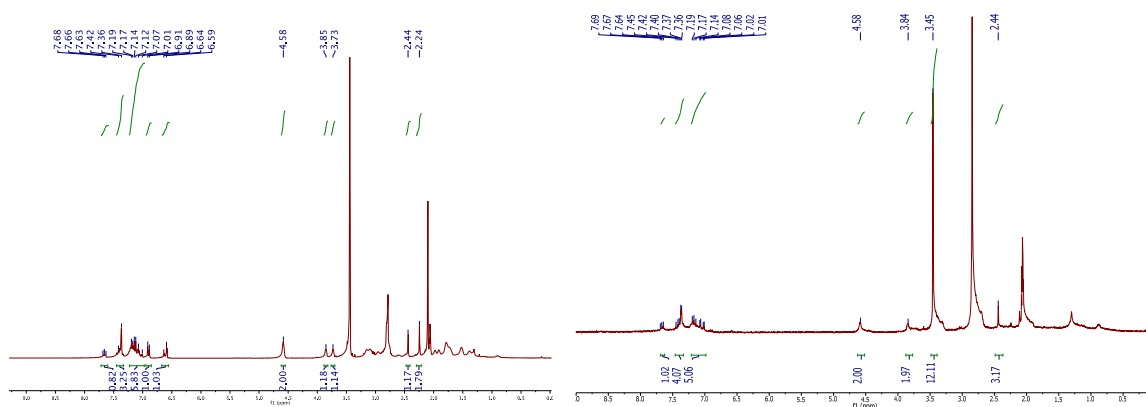
El següent pas de la purificació era la separació dels diferents tipus de metal·lacarborans que s'obtenien en la reacció, tant de l'aldehid de partida, com d'altres subproductes. Aquesta separació es fa en placa preparativa de sílice, utilitzant com a eluent una mescla de diclorometà:acetonitril 70:30. Després de dues passades per la placa, obtenim el producte pur.

Com el procés de purificació ha estat força feixuc i llarg, amb moltes columnes i posteriorment plaques preparatives de sílice, estem pensant en altres vies de purificació per evitar la despesa de temps i recursos que suposa una purificació tan laboriosa. És per

això que molts dels productes presentats en aquest màster no tenen encara una caracterització complerta; l'eliminació de l'òxid de trifenilfosfina de tots ells ha estat impossible ja que no hi havia suficient temps material per fer-ho.

#### 4.5. Isomeria dels estilbens:

La reacció de Wittig és utilitzada per a la formació de dobles enllaços C=C. En el nostre cas la formació de l'enllaç C=C ens condueix a la formació d'estilbens substituïts. Per tant, de la reacció es poden obtenir dos isòmers, l'isòmer E (de l'alemany *Entgegen*) és l'isòmer més favorable tèrmicament, mentre que l'isòmer Z (de l'alemany *Zusammen*) és l'isòmer cinètic. En el cas de la reacció presentada en aquest treball, s'obtenen tots dos isòmers amb una relació: E/Z = 60/40.



**Fig. 4.5.** A l'esquerra, l'espectre de <sup>1</sup>H RMN de la mescla d'isòmers del compost (**10<sub>E,Z</sub>**). A la dreta, l'espectre de l'isòmer Z del compost, anomenat (**10<sub>Z</sub>**).

A fi de poder purificar el producte i obtenir un dels dos isòmers purs, s'ha fet una cerca bibliogràfica de la isomerització d'estilbens per comprovar si els nostres productes, tot i estar substituïts amb una unitat de metal·lacarborà, tenen el mateix comportament que els estilbens clàssics. Per a obtenir l'isòmer Z estereoisomèricament pur, s'isomeritza amb llum. Per a realitzar l'experiment, una part del producte es dissol en acetona. S'ha escollit l'acetona perquè amb el seu ús evitem un augment de la temperatura al fotoreactor i tanmateix evitem haver d'escalfar notablement per evaporar el dissolvent. Hem de tenir en compte que els estilbens també isomeritzen tèrmicament.. Un cop tenim el producte dissolt en acetona, es transvasa a un tub de quars i s'introdueix al fotoreactor durant 15 min. Després d'aquest temps, s'evapora el dissolvent a

temperatura ambient i s'analitza l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN (Fig. 4.5) i es compara amb l'espectre de la mescla d'isòmers. La obtenció de l'isòmer E regioisomèricament pur s'està duent a terme, els primers intents de isomerització tèrmica no han estat satisfactoris, però s'està pensant en un canvi de dissolvent per poder augmentar més la temperatura del procés.

#### **4.6. Síntesi de cations electro-/fotoactius de Ruteni.**

Com s'ha esmentat amb anterioritat, un dels objectius d'aquest treball de màster és la síntesi de *dyads*. Com els metal·lacarborans estilbènics ja tenen un centre fotoactiu i un centre electroactiu i a més són molècules aniòniques, s'ha decidit sintetitzar uns cations que aportin algun tipus d'activitat extra a aquests fets. S'ha fet una cerca bibliogràfica de diferents cations electro-/fotoactius que tinguin unes propietats definides, com per exemple, que els seus potencials redox siguin propers als potencials redox dels metal·lacarborans estudiats.

El primer catió que s'ha estudiat ha estat el  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ , conegut per les seves propietats foto-/electròniques. El potencial redox del Ruteni ( $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$ ) en aquest complex és de 0.85 V respecte al ferrocè. Aquest es troba entremig del del ferrocè i del Cobalt ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ ) del metal·lacarborà, que és de 1.81 V. Les solucions aquoses del  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  tenen el màxim d'absorció a 452nm mentre que l'emissió es dona a aproximadament 600nm. Es sap que l'estat excitat del complex és un estat triplet, fet que comporta que quan l'electró s'excita, aquest pot ser absorbit per la bipyridina formant un parell electró-forat que dona propietats redox al complex. Per aquest fet el  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  s'ha estudiat abastament com a possible catalitzador d'oxidació i reducció de l'aigua. Per això pensem que si podem conjuguar el  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  amb els nostres metal·lacarborans estilbènics, aquests darrers podrien acceptar aquest electró excitat degut a que els clústers de dicarballur són deficients en electrons, podent perllongar així el temps de vida del parell electró-forat. D'aquesta manera estariem utilitzant la llum, que s'absorbeix en el centre de Ruteni, per a poder realitzar reaccions redox sobre el metal·lacarborà per a possibles aplicacions en energies renovables.

## **5. Conclusions:**

1. S'ha desenvolupat un mètode de síntesi, basat en la reacció de Wittig, per a la síntesi de metal·lacarborans estilbènics.
2. S'ha comprovat que amb el grup aldehid suficientment allunyat del metal·lacarborà, la reacció de Wittig es duu a terme en condicions comparables a les habitualment emprades en aldehids orgànics clàssics.
3. S'ha comprovat que el fet que l'aldehid formi part d'un anió no influeix especialment en la reactivitat de l'aldehid envers la reacció de Wittig.
4. S'han sintetitzat 9 metal·lacarborans estilbènics. S'ha purificat 1 d'ells i s'han obtingut cristalls que estan en fase d'estudi.
5. S'ha desenvolupat un mètode fotoquímic per a la isomerització dels metal·lacarborans estilbènics i obtenir l'isòmer Z pur. El mètode per a la obtenció de l'isòmer E està en procés d'elaboració.
6. Com a conseqüència de les síntesis anteriors estem en disposició de fer sals que incorporin un anió electroactiu preparat per captar electrons excitats i un catió fotoactiu capaç de lliurar els electrons esmentats. Amb aquesta finalitat, s'ha fet un estudi de diferents cations foto-electroactius per a combinar amb els metal·lacarborans estilbènics. S'ha sintetitzat i caracteritzat un d'ells i la resta estan pendents de síntesi.



## **6. Part experimental:**

### **6.1. Tècniques experimentals i instrumental emprat:**

Una part de les molècules presentades en aquest treball de Màster han estat sintetitzades utilitzant tècniques de Schlenk i línies de buit. Les tècniques analítiques emprades per caracteritzar els productes han estat: la ressonància magnètica nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  i  $^{31}\text{P}$ , l'espectroscòpia de masses MALDI-TOF, espectroscòpia infraroja i voltamperometria cíclica.

Tots els espectres d'**RMN** van ser enregistrats a 295K en un aparell Bruker ARX 300 WB equipat amb accessoris desacobladors. El dissolvent emprat ha estat l'acetona deuterada ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ), el cloroform deuterat ( $\text{CDCl}_3$ ), l'aigua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) i el DMSO deuterat ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ) en alguns casos. També s'han emprat tubs concèntrics amb acetona deuterada en el tub interior per fixar el camp i un dissolvent no deuterat al tub exterior. La referència pels RMNs de  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ha estat el tetrametilsilà (TMS), per a referenciar els espectres de  $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  s'empra  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  i els espectres de  $^{31}\text{P}$  es referencien amb  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Els desplaçaments químics ( $\delta$ ) es donen en parts per milió (ppm) i les constants d'acoblament (J) en Herz (Hz). El bor presenta dos isòtops,  $^{10}\text{B}$  i  $^{11}\text{B}$ , amb una abundància natural del 19.9% i del 80.1% i un moment d'espín de 3 i 3/2 respectivament. L'isòtop  $^{11}\text{B}$  és el més favorable per investigacions de RMN, ja que l'àrea del pic és directament proporcional al nombre d'àtoms de bor presents. Els espectres  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  ens permeten distingir els nuclis de hidrogen que estan directament enllaçats a un nucli de bor. El mateix passa amb els RMN de  $^{11}\text{B}$  i  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ , ja que ens permeten veure quins àtoms de bor estan enllaçats a hidrogen i quins ho estan a algun altre element, simplificant-ne molt més el seu anàlisi.

L'espectroscòpia de masses emprada és **MALDI**(*MatrixAssisted Laser DesorptionIonization*) amb un sistema de detecció **TOF**(*Time of Flight*). S'ha analitzat el mode negatiu amb un instrument BrukerBiflex MALDI-TOF ( $\text{N}_2$  laser;  $\lambda_{\text{exc}}$  337 nm, polsos de 0.5 ns), font d'ions de 20.000 kV (Uis1) i 17.500 kV (Uis2), sense matriu.

Els espectres **IR** s'han obtingut amb un espectrofotòmetre SHIMADZU FTIR-8300, amb adaptador **ATR**. S'ha estudiat el rang de longituds d'ona de 4.000 a  $650\text{ cm}^{-1}$ .

**Les Voltamperometries cícliques (VC)** (duració pas: 0.02 s; amplitud de pas: 2 mV; vel. d'escombrat: 100 mV/s) han estat obtingudes amb un

RadiometerAnalyticalVoltaLab PGZ 100 Universal Pulse Dynamics – EIS Voltammetry, amb un fil de Ag en [NBu<sub>4</sub>]Cl 0.1 M com a pseudoelèctrode de referència. Els potencials s'han referit després a Fc. Comprovar. Un elèctrode auxiliar de platí i un elèctrode carboni vitri com a elèctrode de treball. El dissolvent és CH<sub>3</sub>CN sec i TBAPF<sub>6</sub> (tetrabutylamonihexafluorofosfat) 0.1 M com a electròlit inert. Es sol treballar a concentracions  $1 \cdot 10^{-3}$  M de mostra.

Les reaccions al **reactor fotoquímic** s'han dut a terme en un Luzchem UV/Vis photoreactor model LZ4C, amb una cambra d'irradiació de 32 cm x 33 cm x 21cm amb làmpades en tots dos costats i al sostre de la cambra. S'han utilitzat unes bombetes USHIO G8T5 de Hg amb irradiació UV-C amb màxims d'emissió a 253,7 nm i 185 nm.

## **6.2. Reactius i dissolvents:**

### **Síntesi de Clorometilaromàtics:**

Per a la síntesi dels clorometilaromàtics s'han utilitzat com a reactius: naftalè, antracè, pirè i àcid fosfòric subministrats per Sigma-Aldrich; paraformaldehid subministrat per Fluka; àcid acètic glacial subministrat per Panreac i àcid clorhídric 37% subministrat per Carlo Erbareagents.

### **Síntesi de sals de fosfoni:**

Per a la síntesi de sals de fosfoni, els reactius  $\alpha,\alpha'$ -dicloro-o-xilè,  $\alpha,\alpha'$ -dicloro-m-xilè,  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-p-xilè i PPh<sub>3</sub> han estat subministrats per Sigma-Aldrich.

### **Reacció de Wittig:**

Per a la reacció de Wittig, s'han utilitzat les bases LDA, DBU i <sup>t</sup>BuOK subministrades per Sigma-Aldrich. L'aldehid(**1**) ha estat subministrat per l'estudiant de doctorat Ana-Daniela Musteti.

En quant als dissolvents utilitzats tant per a les síntesis com per a la purificació, s'han emprat: acetona, èter dietílic, THF, acetat d'etil, acetonitril, diclormetà subministrats per Fluka.

L'Acetona emprada per a la síntesi de les sals de fosfoni s'ha pressecat durant una nit amb K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> amb agitació continua sota atmosfera inert de N<sub>2</sub>. Posteriorment es destil·la sota N<sub>2</sub> abans de cada ús. El THF s'asseca amb Na/Benzofenona i es destil·la sota N<sub>2</sub> abans de cada ús.

### 6.3. Síntesi de productes:

#### - Síntesi de Clorometilaromàtics:

Síntesi de **clorometilnaftalè (2)**: El producte s'ha sintetitzat seguint el procediment de síntesi descrit a la literatura.<sup>33</sup> Rendiment 75%. **<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, TMS) δ (ppm)**: 8.41 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H,H)=8.75 Hz), 8.05 (dd, 3H, <sup>3</sup>J(H,H)=8.75 Hz, <sup>3</sup>J(H,H)=18.75 Hz) 7.80 (m, 3H) 7.58 (m, 2H) 5.17 (s, 2H-Cl). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, TMS) δ (ppm)**: 134.2, 133.3, 131.5, 130.1, 129.2, 128.0, 127.0, 126.5, 125.6, 124.0, 44.9. **IR-ATR, ν (cm<sup>-1</sup>)**: 3049.5 (arC-H st) 2969.5 (C-H-(Cl) st) 1597.5 (arC-C) 1511 (arC-C) 1256, 774.4 (C-Cl st).

Síntesi de **9,10-bisclorometilantracè(4)**: El producte s'ha sintetitzat seguint el procediment descrit en la literatura.<sup>34</sup> Rendiment: 93%. **<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, TMS) δ (ppm)**: 8.43-8.39 (dd, 4H, <sup>3</sup>J(H,H)=6.9 Hz, <sup>4</sup>J(H,H)=3 Hz) 7.70-7.66 (dd, 4H, <sup>3</sup>J(H,H)=6.9 Hz, <sup>4</sup>J(H,H)=3 Hz), 5.63 (s, 4H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, TMS) δ (ppm)**: 38.8, 124.3, 125.2, 126.0, 126.7, 127.2, 129.8, 130.2. **IR-ATR, ν (cm<sup>-1</sup>)**: 3079.7 (arC-H st), 2955.5 (C-H-(Cl) st), 1623.0 (arC-C), 1527.8 (arC-C), 1477.37, 1445.3, 1245.5, 1183.2, 1031.9, 781.8 (C-Cl st), 762.6, 690.5.

Síntesi de **clorometilpirè (6)**: El producte s'ha realitzat aplicant el mateix procediment que per a la síntesi del producte anterior. **<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, TMS) δ (ppm)**: 8.44-7.54 (m, 9H), 5.34-5.06 (m, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, TMS) δ (ppm)**: 134.46, 132.25, 131.67, 131.44, 130.90, 130.18, 129.91, 129.70, 129.41, 129.10, 128.12, 127.77, 127.51, 126.88, 125.91, 125.63, 125.29, 125.05, 124.94, 123.30, 122.84, 122.22, 44.70, 36.44. **IR-ATR, ν (cm<sup>-1</sup>)**: 3037.3 (arC-H st), 1697.7 (arC-C), 1585.6 (arC-C), 1495.7, 1451.7, 1416.3, 1256.7, 1181.5, 959.13, 840.15, 750.19, 686.33, 670.04.

#### - Síntesi de sals de fosfoni:

Per a les síntesis de les sals de fosfoni, s'ha utilitzat per totes elles el procediment descrit en la literatura (article: High Performance polymers, 2011, p.290). Procediment general de síntesi: A un baló de 25 ml provist d'agitació magnética s'afegeixen Xg del clorometilaromàtic corresponent, 1.2 equivalents de trifenilfosfina i 15 ml d'acetona seca, destil·lada sota N<sub>2</sub>. Es deixa la reacció a reflux durant 24h. Posteriorment es

refreda la suspensió a temperatura ambient, es filtra el sòlid al buit i es renta amb éter dietílic i el producte s'asseca al buit.

**Síntesi Clorur de 1-trifenilfosfonimetilnaftalè (3):** 0.82 g (4.65 mmol) de clorometilnaftalè; 1.46 g (5.58 mmol) de trifenilfosfina. El producte és un sòlid blanc. Rendiment 76%  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 7.65-7.43 (m, 18 H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.33-7.28 (m, 2H), 7.23-7.13 (q, 2H ( $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=6\text{Hz}$ ), 6.98-6.93 (t, 1H, ( $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=9\text{Hz}$ ), 5.79-5.74 (d, 2H ( $^2\text{J}(\text{H},\text{P})=15\text{Hz}$ )).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 134.82, 134.19, 134.06, 133.33, 130.43, 130.35, 30.03, 129.87, 128.44, 126.18, 125.58, 125.23, 123.31, 123.19, 123.02, 118.16-117.03 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{P})=84.75\text{Hz}$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 121.5 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta$  (ppm): 23.64. IR-ATR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3052.4, 3005.7 (arC-H st), 2876.7 (C-H-(Cl) st), 2786.9 (C-H-(P) st), 1587.6, 1511.8 (arC-C), 1481.7 (arC-C), 1436.5 (C-P), 1395.2, 1108.8, 882.0, 811.3, 787.9, 764.9, 748.9, 736.8 717.4, 693.8.

**Síntesi Clorur de 9,10-bis(trifenilfosfoni)antracè (5):** 1 g (3.65 mmol) de 9,10-bisclorometilantracè; 2.27 g (8.69 mmol) trifenilfosfina. Obtenció sòlid de color groc amb un rendiment del 76 %  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 8.04-8.00 (dd, 4H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=6.9\text{Hz}$ ,  $^4\text{J}(\text{H},\text{H})=3.3\text{Hz}$ ), 7.80-7.76 (m, 6H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.53-7.49 (m, 26H,  $\text{PPh}_3$ ), 6.98-6.94 (dd, 4H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=6.9\text{Hz}$ ,  $^4\text{J}(\text{H},\text{H})=3.3\text{Hz}$ ), 6.24-6.19 (d, 2H (ArCH<sub>2</sub>P),  $^2\text{J}(\text{H},\text{P})=14.1\text{Hz}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 135.45, 134.78, 130.87, 130.21, 125.79, 125.57, 122.32, 118.37-117.23(d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{P})=84.75\text{Hz}$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 121.5 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta$  (ppm): 21.54. IR-ATR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3040.2-3007.1 (arC-H st), 2899.3-2873.7 (C-H-(Cl) st), 1625.4 (arC-C), 1587.0-1525.8 (arC-C), 1436.9, 1170.8, 1108.6.2, 995.8, 897.3, 758.3, 743.8, 731.6, 720.3, 685.8.

**Síntesi Clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-o-xilè (7):** 0.98g (5.61 mmol) de  $\alpha,\alpha'$ -dicloro-o-xilè; 3.62 g (13.82 mmol) de trifenilfosfina. Obtenint un sòlid blanc amb un rendiment del 74%.  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 7.82-7.66 (m, 15H ( $\text{PPh}_3$ )) 7.23-7.14 (m, 4H<sub>Ar</sub>), 5.65 (d, 2H (ArCH<sub>2</sub>P),  $^2\text{J}(\text{H},\text{P})=19.5\text{Hz}$ ), 4.22 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>Cl).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 136.30, 134.32, 133.22, 133.09, 131.07, 130.08, 129.44, 129.27, 128.42, 128.18, 126.0, 117.11-115.98 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{P})=84.75\text{Hz}$ ), 42.68.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 121.5 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta$  (ppm): 24.34. IR-ATR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3040, 3004 (arC-H st), 2892.5 (C-H-(Cl) st), 2835.98 (C-H-(P) st), 1587.8 (arC-C), 1490 (arC-C), 1438.9 (C-P), 1111.15, 783.5 (C-Cl st), 750.43, 727.09, 691.4.

Síntesi **Clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-m-xilè (8)**: 1.01 g (5.77 mmol) de  $\alpha,\alpha'$ -dicloro-m-xilè; 3.67 g (13.98 mmol) de trifenilfosfina. Obtenint un sòlid blanc amb un rendiment del 79%.  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 7.82-7.62 (m, 15H ( $\text{PPh}_3$ )), 7.19-7.16 (m,  $3\text{H}_{\text{Ar}}$ ) 7.02 (s,  $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ) 5.60 (d, 2H ( $\text{ArCH}_2\text{P}$ ),  $^2\text{J}(\text{H,P})=15\text{Hz}$ ), 4.38 (s, 2H ( $\text{ArCH}_2\text{Cl}$ )).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 136.90, 133.97, 133.32, 133.19, 130.67, 130.42, 129.24, 129.07, 128.17, 127.49, 127.11, 127.00, 117.15-116.018 ( $^1\text{J}(\text{C-P})=85\text{Hz}$ ), 44.53.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 121.5 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta$  (ppm): 25.08. IR-ATR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3007 (arC-H st), 2879.9 (C-H-(Cl) st), 2861.7 (C-H-(P) st), 1587.9 (arC-C), 1482 (arC-C), 1436.8 (C-P), 1111.53, 806.9 (C-Cl st), 741.98, 727.09, 715.5, 689.2.

Síntesi **Bromur de  $\alpha$ -bromo- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-p-xilè (9)**: 1.00 g (3.82 mmol) de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-p-xilè; 2.42 g (9.23 mmol) trifenilfosfina. Obtenint un sòlid blanc amb un rendiment del 98%.  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 7.92-7.87 (dd(t),  $4\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(\text{H,H})=6\text{ Hz}$ ) 7.69-7.61 (m, 15H ( $\text{PPh}_3$ )) 6.77 (s, 2H ( $\text{ArCH}_2\text{Br}$ )) 5.11 (d, 2H ( $\text{ArCH}_2\text{P}$ ),  $^2\text{J}(\text{H,P})=18\text{Hz}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 75 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm): 135.12, 133.89, 131.14, 130.98, 129.99, 128.13, 128.00, 118.15-116.99 ( $^1\text{J}(\text{C-P})=87\text{Hz}$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 121.5 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta$  (ppm): 24.70. IR-ATR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3053 (arC-H st), 2990.1 (C-H-(Cl) st), 2880.1, 2847.3, 2780.5, 1587.6 (arC-C), 1484.1 (arC-C), 1436.8 (C-P), 1111.3, 995.33, 836.5, 740.5, 719.1, 686.5.

### - Reaccions de Wittig:

Procediment general de Síntesi:

A un baló de 10 ml, provist d'agitació magnètica, s'afegeixen X gr (1.2 eq respecte a l'aldehid) de la sal de fosfoni corresponent. Es fan tres cicles de buit- $\text{N}_2$ , i es deixa el producte assecant al buit durant 30 min. Posteriorment s'afegeixen 5 ml de THF, previament assecat i destil·lat. La sal de fosfoni és insoluble en THF i queda en forma de suspensió. Es posa el baló de reacció en un bany de gel-aigua i s'afegeixen 3.4 eq de base. Es deixa reaccionar 30 min a  $0^\circ\text{C}$  i posteriorment 20 min a temperatura ambient. Conforme avança la reacció s'observa que el sòlid va desapareixent i la dissolució va adquirint un color diferent, indicant que s'està formant l'ilur de fosfor, soluble en THF. Tot seguit es prepara una dissolució de  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{1})$  33mM (50 mg (0.1mmol)/3 ml) en THF. I s'afegeix gota a gota sobre la dissolució anterior, es deixa

reaccionar 1h a temperatura ambient. Posteriorment s'afegeixen unes gotes d'aigua per destruir l'excés de base present en el medi de reacció. Pel que fa al procés de purificació, s'està treballant en un mètode de purificació generalitzat.

Síntesi de  $[N(CH_3)_4](10_{E,Z})$ : Es parteix de 52.6 mg (0.12 mmol) de clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-o-xilè (suspensió de color blanc) i 0.37 ml (0.333 mmol) de LDA 0.9M en THF. Un cop reaccionen, la dissolució assoleix un color taronja.  **$^1H$ -RMN ( $CD_3COCD_3$ , 300 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm):** 7.40-7.36 (m, 3H,  $H_{Ar}$ ), 7.21-7.06 (m, 5H,  $H_{Ar}$ ), 6.91-6.89 (m, 1H,  $H_{Ar}$ ), 6.64-6.54 (m, 1H,  $H_{Ar}$ ), 4.58 (s, 2H,  $C_c-H$ ), 3.85 (s, 1H,  $C_c-H$ ), 3.73 (s, 1H,  $C_c-H$ ), 3.44 (s, 12H,  $N(CH_3)_4$ ), 2.44 (s, 3H,  $ArCH_3$ ), 2.24 (s, 3H,  $ArCH_3$ ).  **$^1H\{^{11}B\}$ -RMN ( $CD_3COCD_3$ , 300 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm):** 7.40-7.36 (m, 3H,  $H_{Ar}$ ), 7.21-7.07 (m, 5H,  $H_{Ar}$ ), 6.91-6.89 (m, 1H,  $H_{Ar}$ ), 6.64-6.54 (m, 1H,  $H_{Ar}$ ), 4.58 (s, 2H,  $C_c-H$ ), 3.85 (s, 1H,  $C_c-H$ ), 3.73 (s, 1H,  $C_c-H$ ), 3.44 (s, 12H,  $N(CH_3)_4$ ), 2.44 (s, 3H,  $ArCH_3$ ), 2.24 (s, 3H,  $ArCH_3$ ).  **$^{11}B$ -RMN ( $CD_3COCD_3$ , 96 MHz,  $BF_3 \cdot Et_2O$ )  $\delta$  (ppm):** 13.10 (s, 1B,  $B_c-C_{sp}^2$ ), 5.76 (d, 1B  $J(B,H)=134.4$  Hz), 2.44 (d, 2B  $J(B,H)=136.3$  Hz), -2.89 (d, 1B,  $J(B,H)=165.1$  Hz), 4.78 (d, 4B  $J(B,H)=139.2$  Hz), 6.11 (d, 3B  $J(B,H)=132.5$  Hz), -16.74 (d, 2B  $J(B,H)=137.3$  Hz), -18.05 (d, 2B  $J(B,H)=136.3$ ), -22.61 (2B).  **$^{11}B\{^1H\}$ -RMN ( $CD_3COCD_3$ , 96 MHz,  $BF_3 \cdot Et_2O$ )  $\delta$  (ppm):** 13.16 (s, 1B), 5.77 (s, 1B), 2.40 (s, 2B), -2.89 (s, 1B), -4.78 (s, 4B), -6.11 (s, 3B), -16.74 (s, 2B), -18.05 (s, 2B), -22.61 (s, 2B).  **$^{13}C\{^1H\}$ -RMN ( $DMSO-d_6$ , 75 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm):** 132.57, 131.75, 131.21, 130.69, 130.22, 129.89, 129.52, 129.11, 128.87, 127.68, 127.41, 127.16, 126.96, 126.40, 126.05, 125.47, 124.98, 124.17, 123.70, 55.20, 54.11, 50.15, 44.08, 43.49. **IR-ATR,  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 3037.4 (arC-H st), 2925.6 (C-H st), 2538.5 ( $\nu(B-H)_{Clúster}$ ), 1705.05, 1480.2 (arC-C) **MALDI-TOF-MS ( $m/z$ ):** 515.64.

Per la integració dels protons en l'espectre de  $^1H\{^{11}B\}$ -RMN, podem quantificar una relació d'isomeria E/Z=56/44. S'ha procedit a fer la isomeria fotoquímica trans $\rightarrow$ cis. En un vial de quars s'han dissolt 10 mg de la mescla d'isòmers anteriors, s'ha dissolt en 1 ml d'acetona i s'ha deixat 15 min al fotoreactor.  **$[N(CH_3)_4](10_Z)$ :  $^1H$ -RMN ( $CD_3COCD_3$ , 300 MHz, TMS)  $\delta$  (ppm):** 7.69-7.05 (m, 10H,  $H_{Ar}$ ), 4.58 (s, 2H,  $C_c-H$ ), 3.85 (s, 2H,  $C_c-H$ ), 3.44 (s, 12H,  $N(CH_3)_4$ ), 2.44 (s, 3H,  $ArCH_3$ ).

Síntesi de  $[N(CH_3)_4](15_{E,Z})$ : Es parteix de 52.3 mg (0.12 mmol) de clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-o-xilè (suspensió de color blanc) i 0.35 ml (0.35 mmol) de

<sup>t</sup>BuOK 1M en THF. Un cop reaccionen la dissolució assoleix un color taronja. **MALDI-TOF-MS (m/z): 587.61**

Síntesi de [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](**11<sub>E,Z</sub>**): Es parteix de 52.4 mg (0.12 mmol) de clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-m-xilè (suspensió de color blanc) i 0.35 ml (0.35 mmol) de <sup>t</sup>BuOK 1M en THF. Un cop reaccionen la dissolució assoleix un color taronja. **MALDI-TOF-MS (m/z): 515.76**

Síntesi de [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](**13<sub>E,Z</sub>**): Es parteix de 52.4 mg (0.12 mmol) de clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-m-xilè (suspensió de color blanc) i 0.35 ml (0.35 mmol) de <sup>t</sup>BuOK 1M en THF. Un cop reaccionen la dissolució assoleix un color taronja. **MALDI-TOF-MS (m/z): 549.67**

Síntesi de [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](**12<sub>E,Z</sub>**): Es parteix de 63.45 mg (0.12 mmol) de bromur de  $\alpha$ -bromo- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-p-xilè (suspensió de color blanc) i 0.35 ml (0.35 mmol) de <sup>t</sup>BuOK 1M en THF. Un cop reaccionen la dissolució assoleix un color taronja. **MALDI-TOF-MS (m/z): 515.64**

Síntesi de [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](**14<sub>E,Z</sub>**): Es parteix de 63.45 mg (0.12 mmol) de clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-m-xilè (suspensió de color blanc) i 0.35 ml (0.35 mmol) de <sup>t</sup>BuOK 1M en THF. Un cop reaccionen la dissolució assoleix un color taronja. **MALDI-TOF-MS (m/z): 549.62**

Síntesi de [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](**16<sub>E,Z</sub>**): Es parteix de 61.2 mg (0.14 mmol) de clorur de 1-trifenilfosfonimetilnaftalè (suspensió de color blanc) i 0.34 ml (0.34 mmol) de <sup>t</sup>BuOK 1M en THF. Un cop reaccionen la dissolució assoleix un color taronja. **MALDI-TOF-MS (m/z): 551.53**

Síntesi de [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](**18<sub>E,Z</sub>**): Es parteix de 49.4 mg (0.06 mmol) de clorur de 9,10-bis(trifenilfosfoni)antracè (suspensió de color groc) i 0.34 ml (0.34 mmol) de <sup>t</sup>BuOK 1M en THF. Un cop reaccionen la dissolució assoleix un color lila. **MALDI-TOF-MS (m/z): 615.21**

Síntesi de (**17**)Cl<sub>2</sub>: A un vas de precipitats s'afegeixen 0.0843 g (0.32 mmol) de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O i es dissolen en 8ml d'aigua. Tot seguit s'afegeixen 0.189 g (1.2 mmol) de 2,2'-bipiridina i 0.44 ml de NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> preparada *in situ*. La mescla s'escalfa a reflux durant 30 min, la dissolució inicialment negra canvia a un taronja-vermell. La dissolució es deixa refredar i s'afegeixen 0.185 g de NaCl i es posa en gel perquè

precipiti. S'obté un sòlid de color taronja (84% de rendiment), que posseeix propietats fluorescents quan s'irradia amb llum UV/Vis. **<sup>1</sup>H-RMN (D<sub>2</sub>O, 300 MHz, TMS) δ (ppm):** 8,55 (d, 6H, <sup>3</sup>J(H,H)=8.2Hz), 8.06 (dd, 6H, <sup>3</sup>J(H,H)=8.2Hz, <sup>3</sup>J(H,H)=5.6Hz), 7.83 (d, 6H, <sup>3</sup>J(H,H)=5.6Hz), 7.38 (dd, 6H, <sup>3</sup>J(H,H)=8.2Hz, <sup>3</sup>J(H,H)=5.6Hz), **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (D<sub>2</sub>O, 75 MHz, TMS) δ (ppm):** 154.83, 149.19, 135.38, 124.95, 121.81. **IR-ATR, ν (cm<sup>-1</sup>):** 3363.5, 3097.3, 3073.1, 2636.0, 2497.6, 2362.9, 2339.51, 1601.99, 1461.26, 1442.98, 1421.43, 1312.0, 1161.08, 899.87, 775.56, 781.2.



## **7. Bibliografia:**

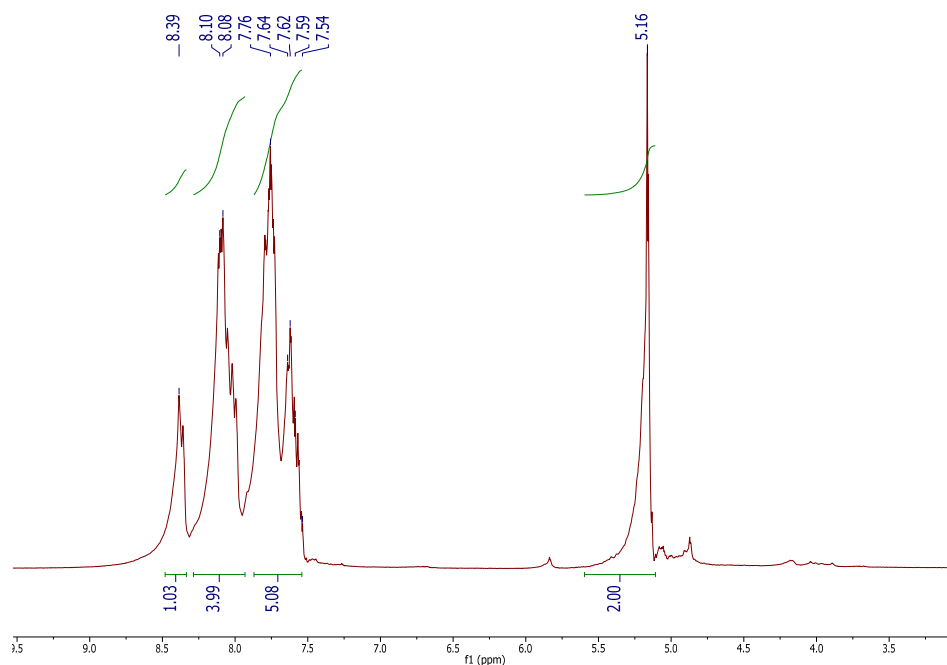
- <sup>1</sup>Argust, P.; *Biological Trace Elements Research*, 1998, 66, 131.
- <sup>2</sup>Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*. 2nd Edition. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- <sup>3</sup>Laubengayer, A. W.; Hurd, D.T.; Newkirk, A.E.; Hoard, J.L.; *J. Am. Chem. Soc.* 1943, 65, 1924.
- <sup>4</sup>Stock, A.; *Hydrides of Boron and Silicon*. 1933, 86, 1642.
- <sup>5</sup>Beall, H.; Gaines, D.F.; *Boron Hydrides in Encyclopedia of Physical Science and Technology. Inorganic Chemistry*. 3rd Edition. Ed. R.A. Meyers. Academic Press. 2001.
- <sup>6</sup>Longuet-Higgins, H. C.; *J. Chim. Phys.*, 1949, 46, 275.
- <sup>7</sup> [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1976/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1976/index.html) (2012).
- <sup>8</sup> [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1979/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/index.html) (2012).
- <sup>9</sup>Grimes, R. N.; *Carboranes*, Academic press, New York, 1st edition, 1971. Elsevier.
- <sup>10</sup>Rudolph, R. W.; *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9, 446.
- <sup>11</sup>Williams, R. E.; *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 210.
- <sup>12</sup> a) Wade, K.; *Chem. Commun.*, 1971, 792; b) Wade, K.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, 18, 1; c) Mingos, D. M. P.; *Nature (Phy. Science)*, 1972, 236, 99;
- <sup>13</sup> a) Hawthorne, M. F.; Young, D. C.; Andrews, T. D.; Howe, D. V.; Pilling, R. L.; Pitts, A. D.; Reintjes, M.; Warren, L. F.; Wegner, P. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 879; b) Viñas, C.; Pedrajas, J.; Bertrán, J.; Teixidor, F.; Kivekäs, R.; Sillanpää, R.; *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2482.
- <sup>14</sup>Hawthorne, M. F.; Young, D. C.; Wegner, P. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1818.
- <sup>15</sup> a) Wittig, G.; Schöllkopf, U.; *Chemische Berichte*, **1954**, 87, 1318; b) Wittig, G.; Haag, W.; *Chemische Berichte*, **1955**, 88, 1654.
- <sup>16</sup> a) House, H. O.; Rasmusson, G. R.; *J. Org. Chem.*, **1961**, 24, 4278; b) Bestmann, H. J.; Kratzer, O.; *Chem. Ber.*, **1962**, 95, 1894; c) Schlosser, M.; Christmann, K. F.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1965**, 4, 689.
- <sup>17</sup> a) Pommer, H.; *Angew. Chem.*, **1960**, 72, 811; b) Bergelson, L. D.; Vaver, V. A.; Barsukov, L. I.; Shemyakin, M. M.; *TetrahedronLett.*, **1964**, 2669; c) Machleidt, H.; Wessendorf, R.; *Liebigs Ann. Chem.*, **1964**, 674, 1; d) Chopard, P. A.; Husdon, R. F.; Searle, R. J. G.; *TetrahedronLett.*, **1965**, 2357.
- <sup>18</sup>Schlosser, M.; Christmann, K. F.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1966**, 5, 126.

- <sup>19</sup>Fitjer, L.; Quabeck, U.; *Synth. Commun.*, **1985**, 15, 855.
- <sup>20</sup>Bottino, F. A.; Di Pascuale, G.; Pollicino, A.; Recca, A.; Clark, D. T.; *Macromolec.*, **1990**, 23, 2662.
- <sup>21</sup>Wadsworth, W.; *Org. React.*, **1977**, 25, 73.
- <sup>22</sup> a) Horner, L.; Hoffmann, H. M. R.; Wippel, H. G.; *Chem. Ber.*, **1958**, 91, 61; b) Horner, L.; Hoffmann, H. M. R.; Wippel, H. G.; Klahre, G.; *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 2499.
- <sup>23</sup> a) Wadsworth, W. S., Emmons, W. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1733; b) Wadsworth, W. S., Emmons, W. D.; *Org. Synth.*, **1973**, Coll. Vol. 5, 547
- <sup>24</sup> Block, J.; *Wilson & Givold's textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*, **2004**, Lippincott Williams & Wilkins, Hagerstown, MD.
- <sup>25</sup>Likhtenshtein, G.; *Stilbenes. Applications in chemistry, Life Sciences and Material Science*, **2010**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- <sup>26</sup>Ketcham, R.; Martinelly, L.; *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 466.
- <sup>27</sup>Siegrist, A. E.; *Helv. Chim. Acta.*, **1967**, 50, 906.
- <sup>28</sup> a) Manecke, G.; Luttkes, S.; *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 700; b) Kelly, S. E.; *Comprehensive Org. Synth.*, **1991**, 1, 729; c) Ianni, A.; Waldvogel, S. R.; *Synthesis*, **2006**, 2103.
- <sup>29</sup> a) ter Wiel, M. K. J.; Vicario, J.; Davey, S. G.; Meetsma, A.; Feringa, B.L.; *Org. & Biomol. Chem.*, **2005**, 28; b) Shimasaki, T.; Kato, S. I.; Shinmyozu, T.; *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 6251.
- <sup>30</sup>Rele, S. M.; Nayak, S. K.; Chattopadhyay, S.; *Tetrahedron*, **2008**, 64, 7225.
- <sup>31</sup>Sinha, A. K.; Kumar, V.; Sharma, A.; Kumar, R.; *Tetrahedron*, **2007**, 63, 11070.
- <sup>32</sup>Rajeshwar, K.; McConnell, R.; Licht, S.; *Solar Hydrogen Generation, Toward a renewable energy future*, **2008**, Springer Science + Business Media, LLC.
- <sup>33</sup>Grummitt, O.; Buck, A.; *Org. Synth. Coll. Vol 3*, **1955**, 195.
- <sup>34</sup>Hziz, K.; Chemli, M.; Jaballah, N.; Fave, J-L.; Majdoub, M.; *High performance polymers*, **2011**, 290.
- <sup>35</sup> Rojo, I; Teixidor, F.; Viñas, C.; Kivekäs, R.; Sillanpää, R.; *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4311.
- <sup>36</sup> Adams, R.; *Organic reactions Vol.1, chapter 3*, **1942**, New York: John Wiley & sons, INC. London: Chapman & Hall, limited Ed.

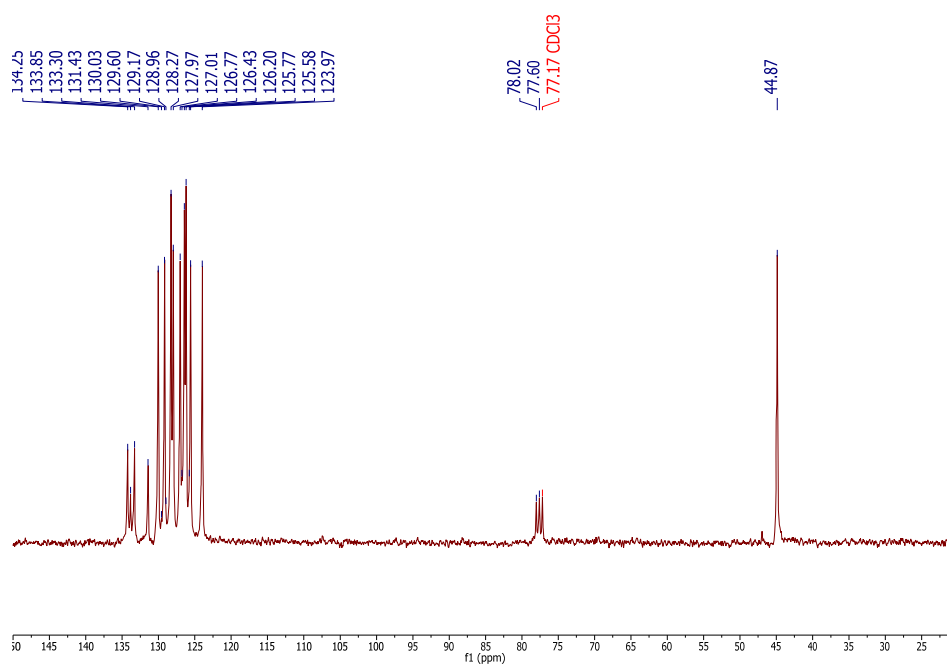
## Annex:

1-Clorometilnaftalè (2):

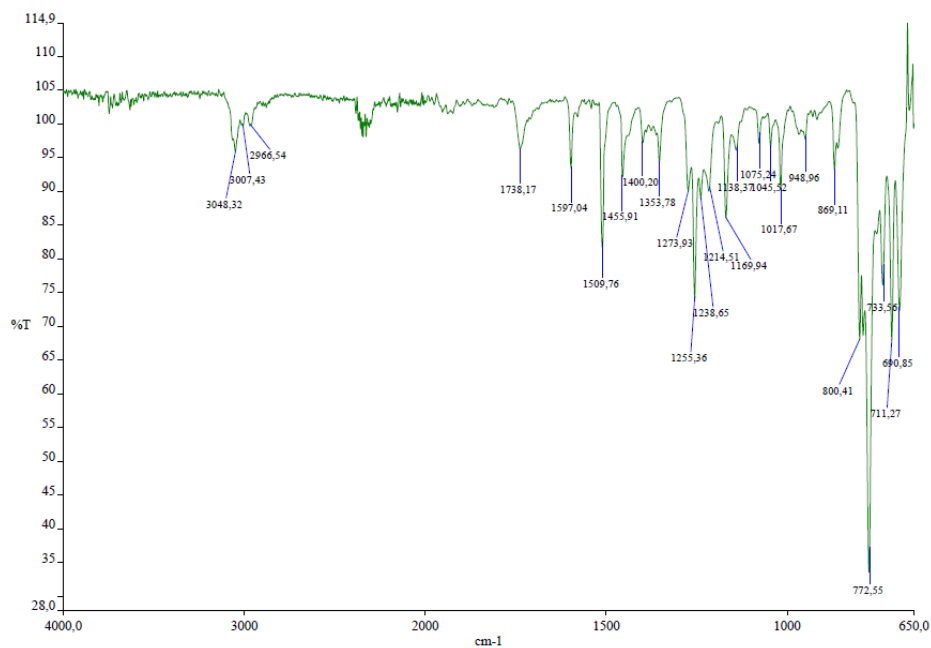
$^1\text{H}$  RMN:



$^{13}\text{C}$  RMN:

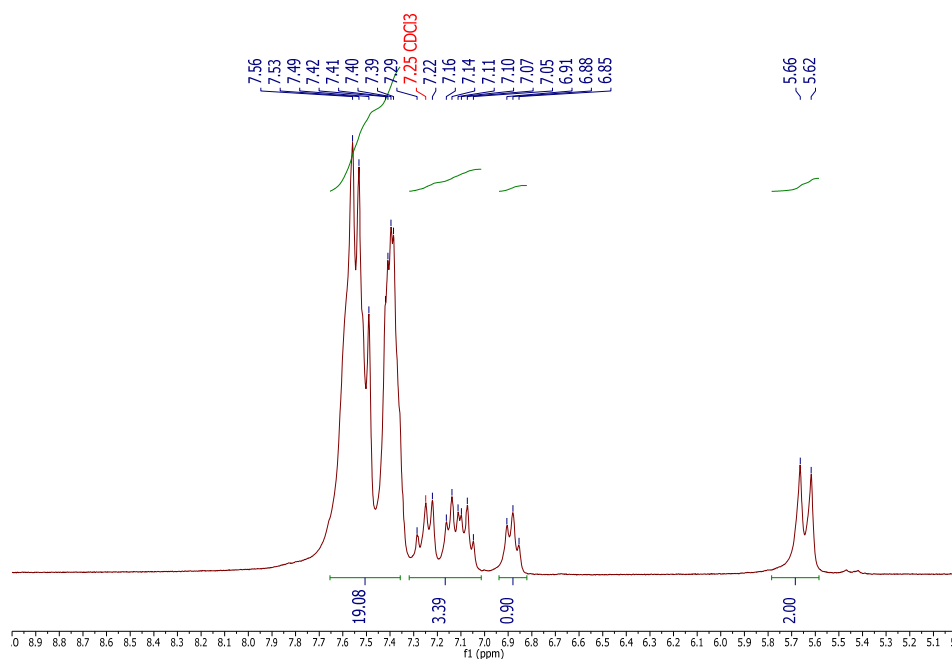


IR-ATR:

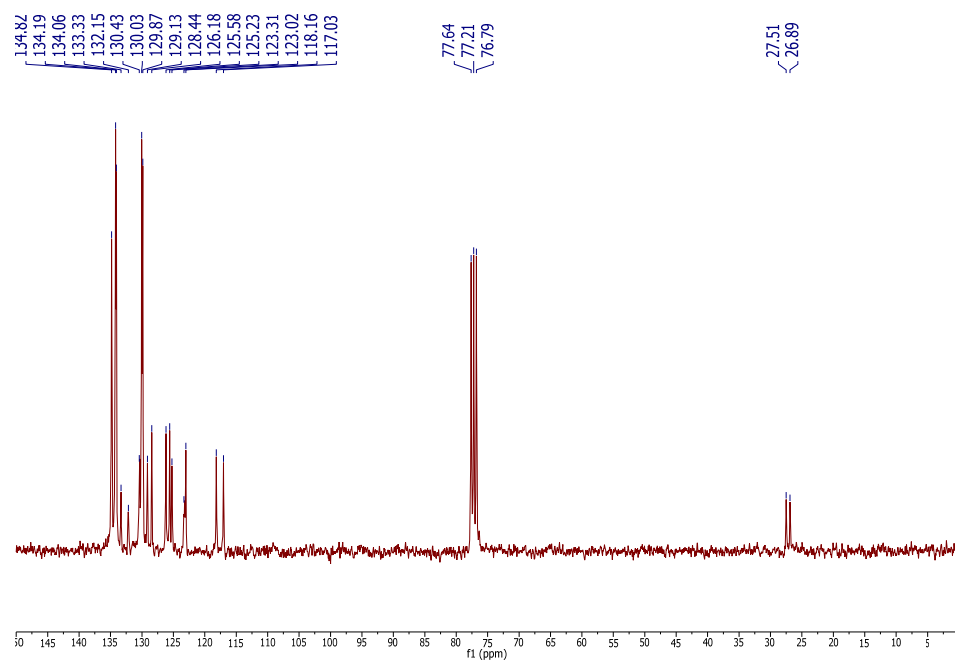


Clorur de 1-trifenilfosfoniometilnaftalè (**3**):

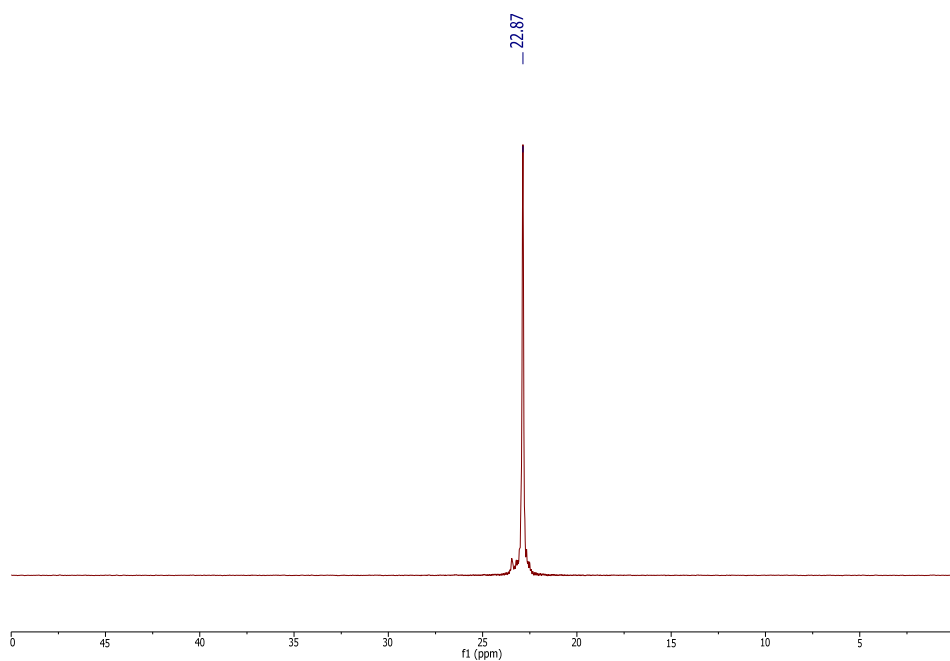
$^1\text{H}$  RMN:



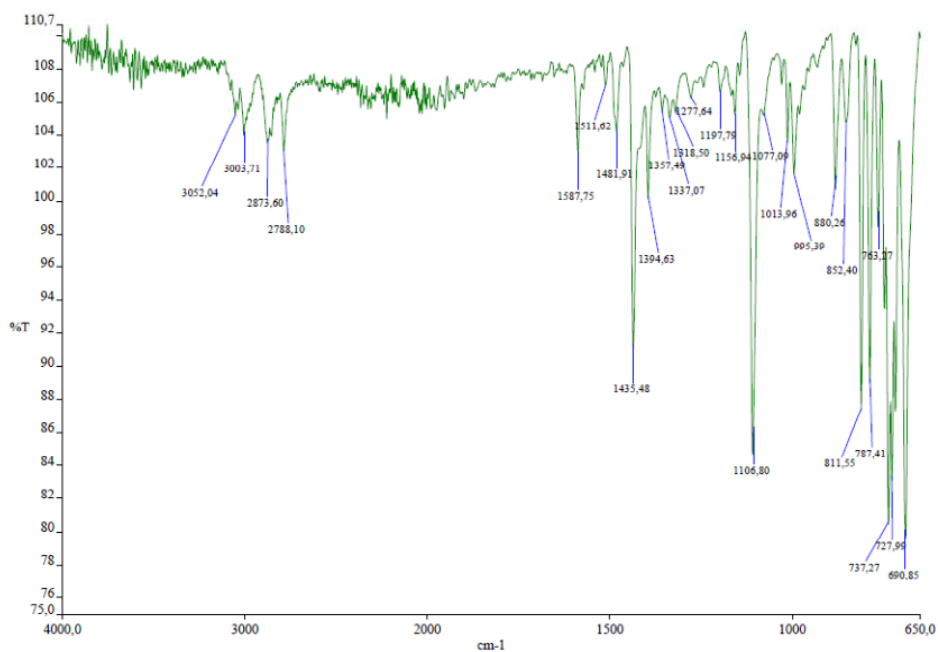
$^{13}\text{C}$  RMN:



$^{31}\text{P}$  RMN:

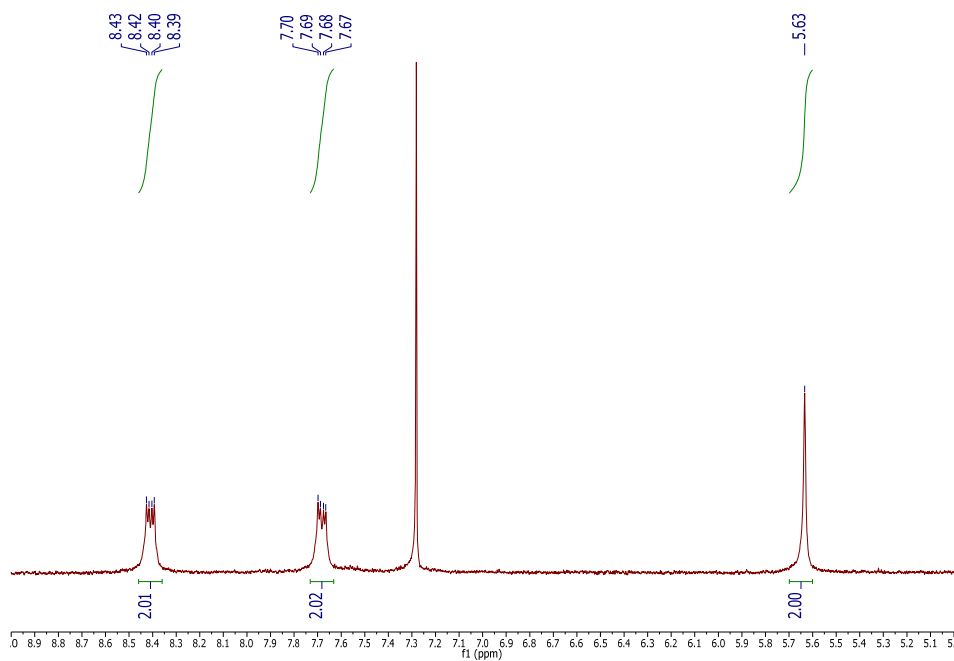


IR-ATR:

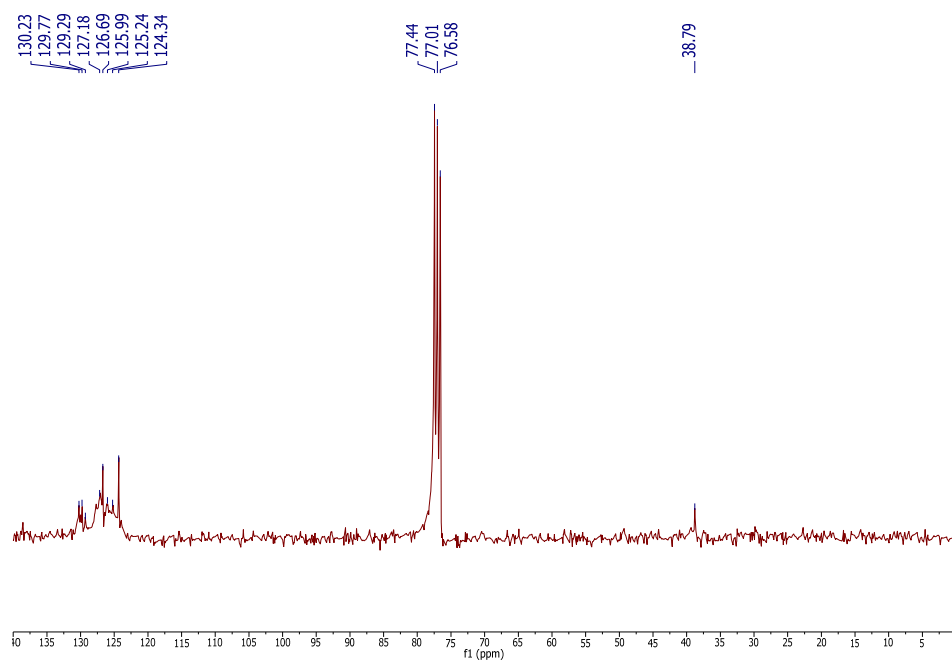


9,10-bisclorometilantracè (**4**):

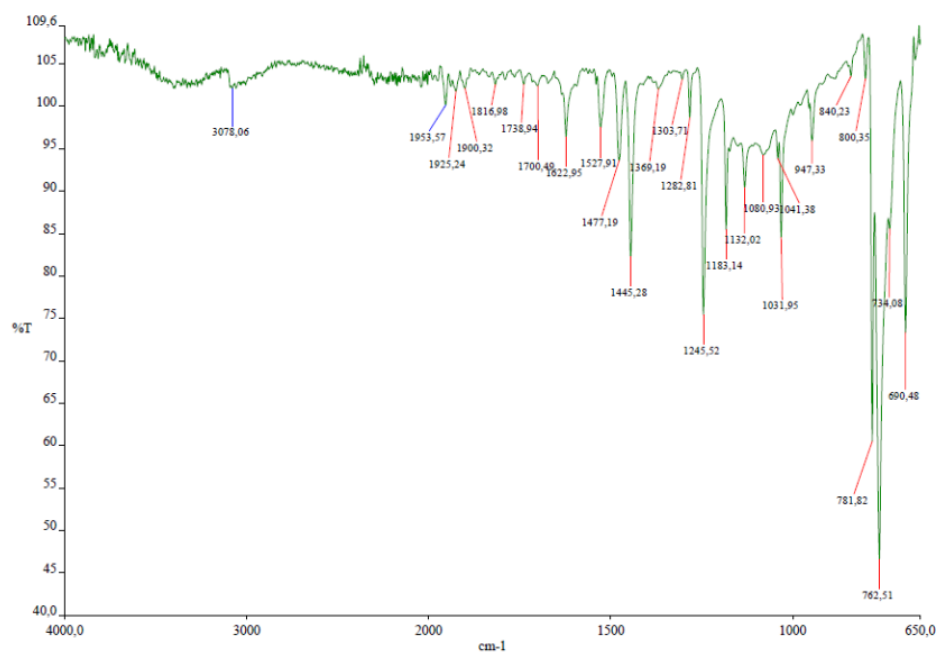
$^1\text{H}$  RMN:



$^{13}\text{C}$  RMN:

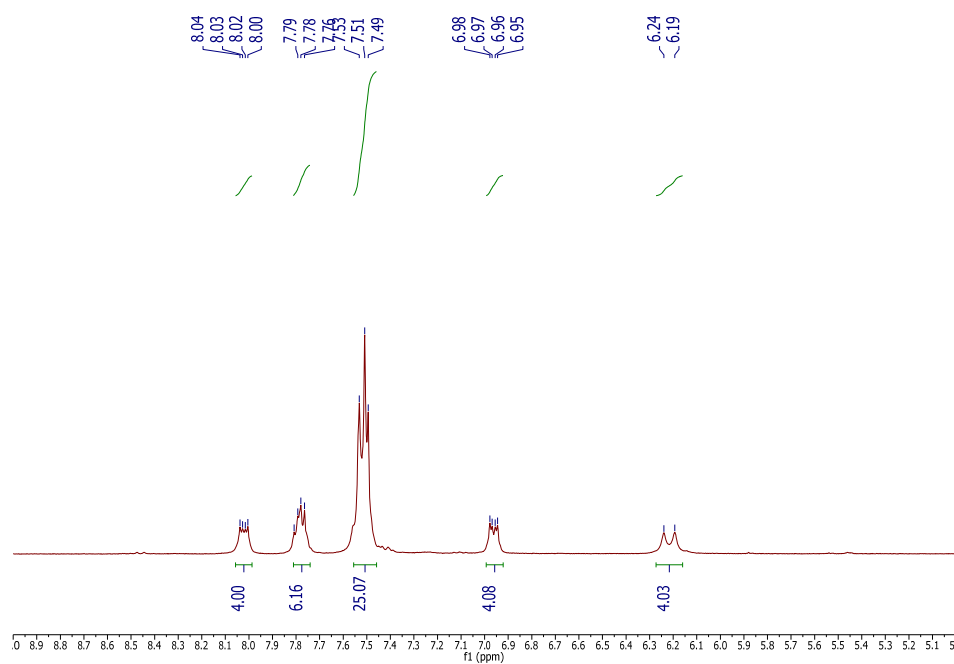


IR-ATR:

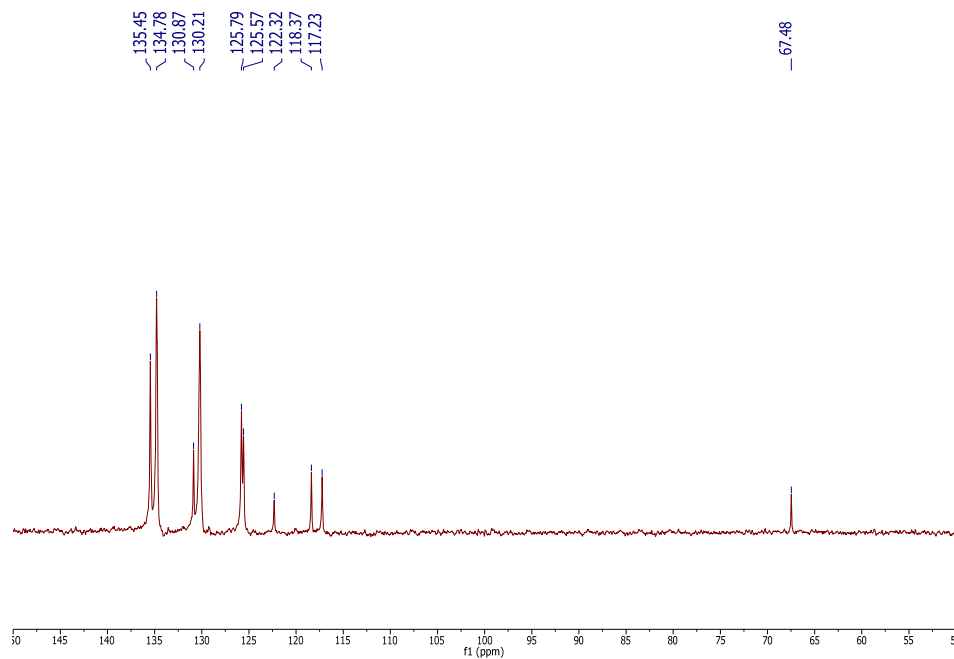


Clorur de 9,10-bis(trifenilfosfoniometil)antracè (**5**):

$^1\text{H}$  RMN:

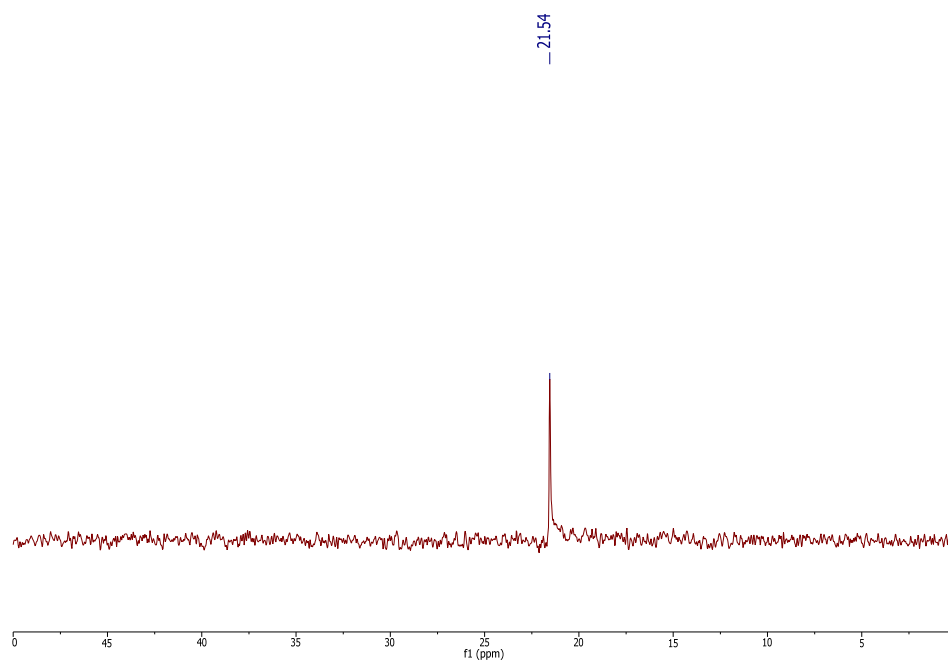


$^{13}\text{C}$  RMN:

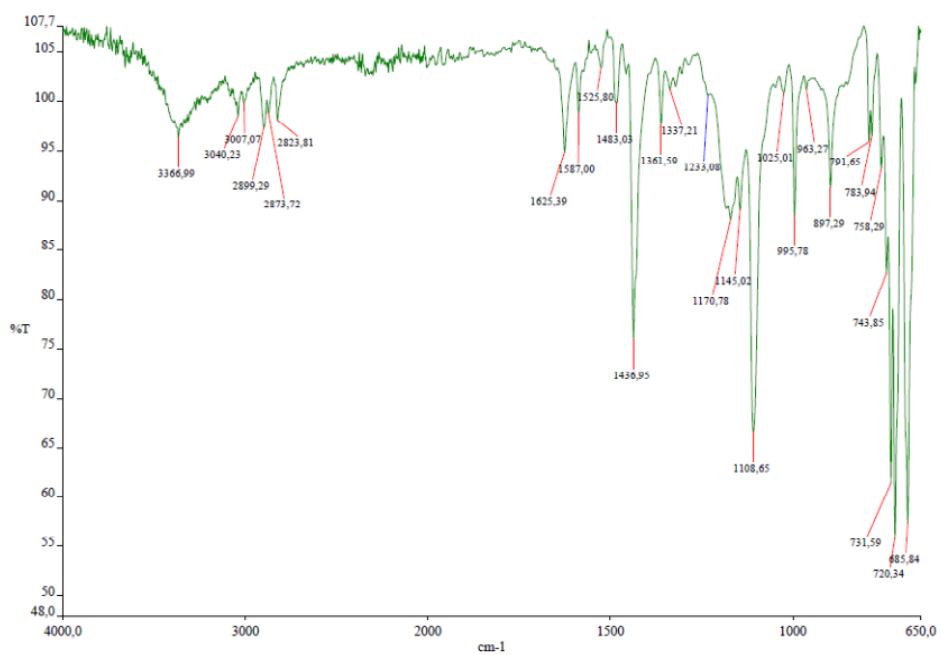




$^{31}\text{P}$  RMN:

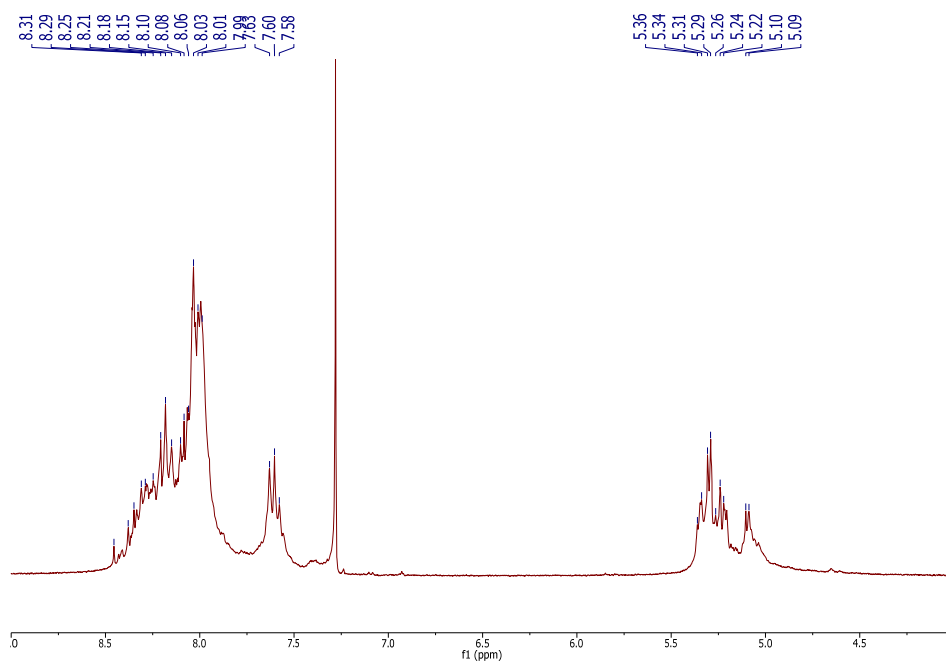


IR-ATR:

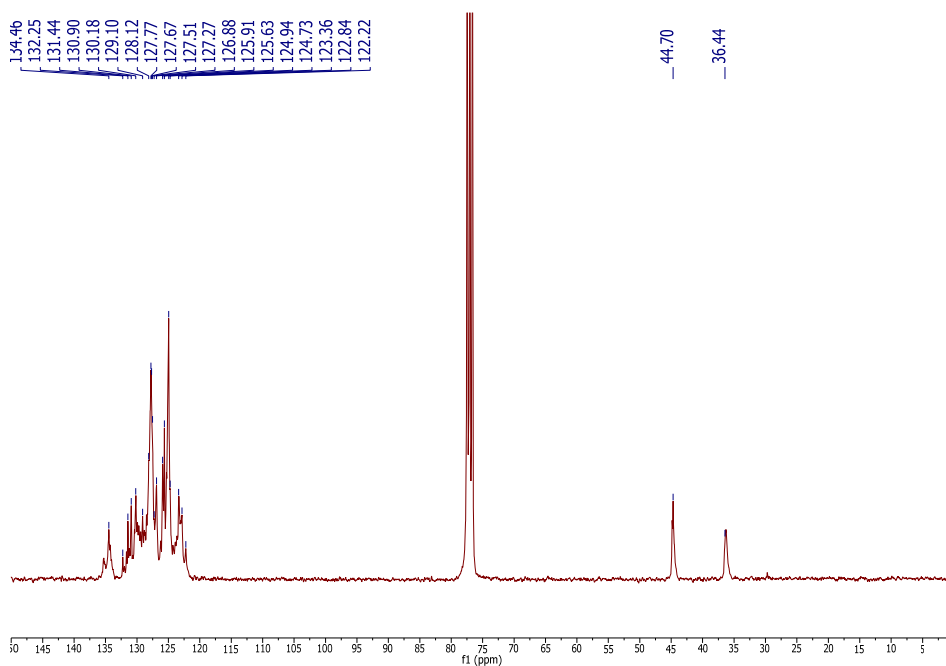


1-Clorometilpirè (6):

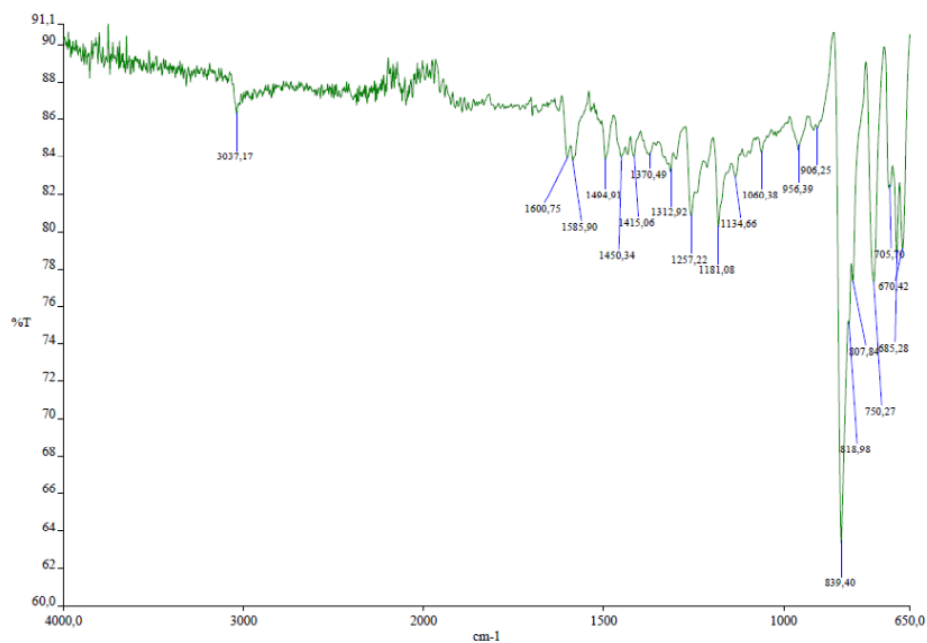
$^1\text{H}$  RMN:



$^{13}\text{C}$  RMN:

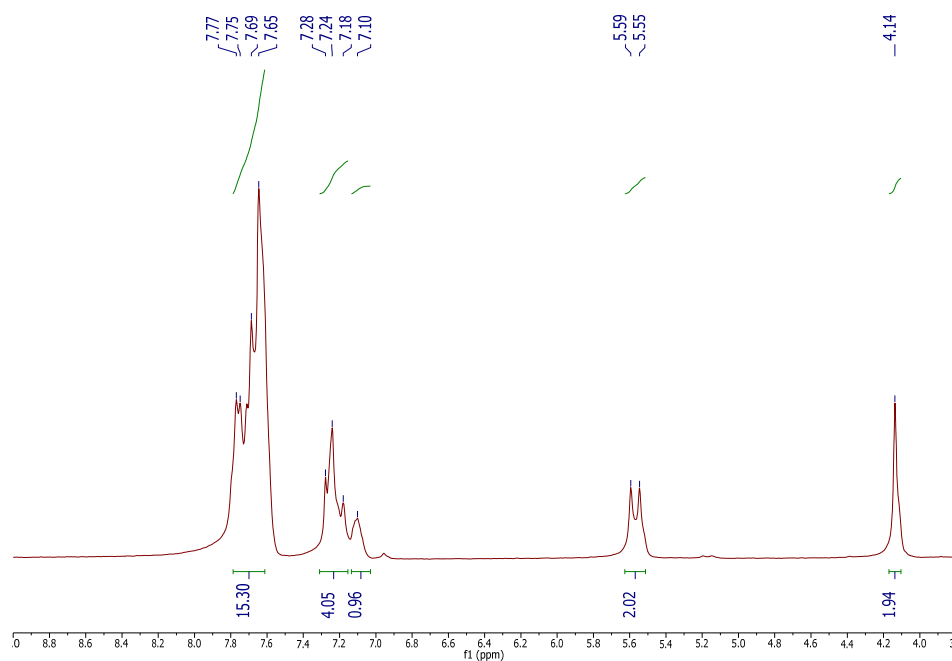


IR-ATR:

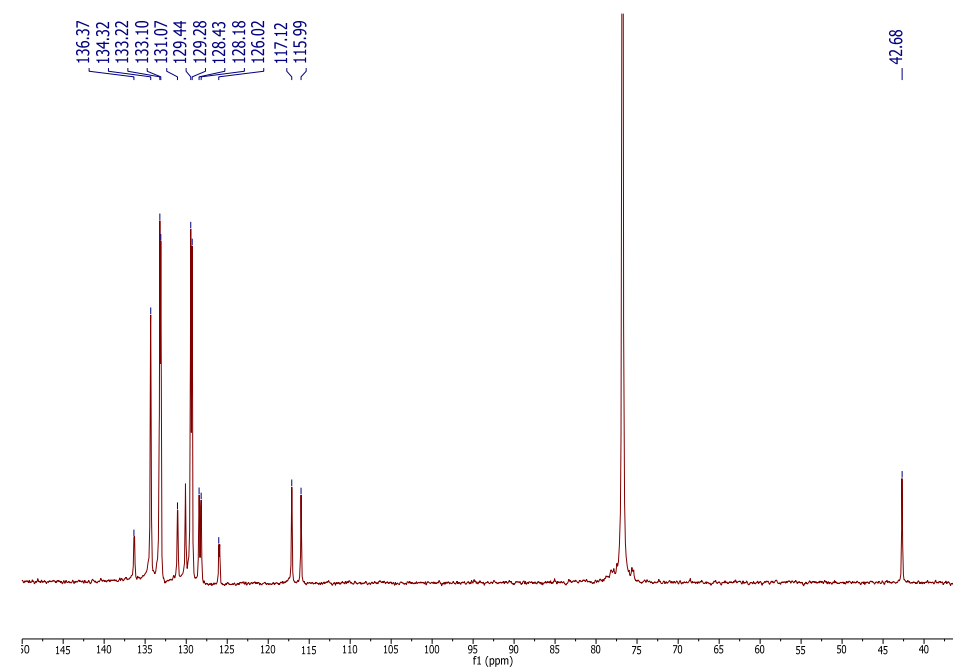


Clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-*o*-xilè (7):

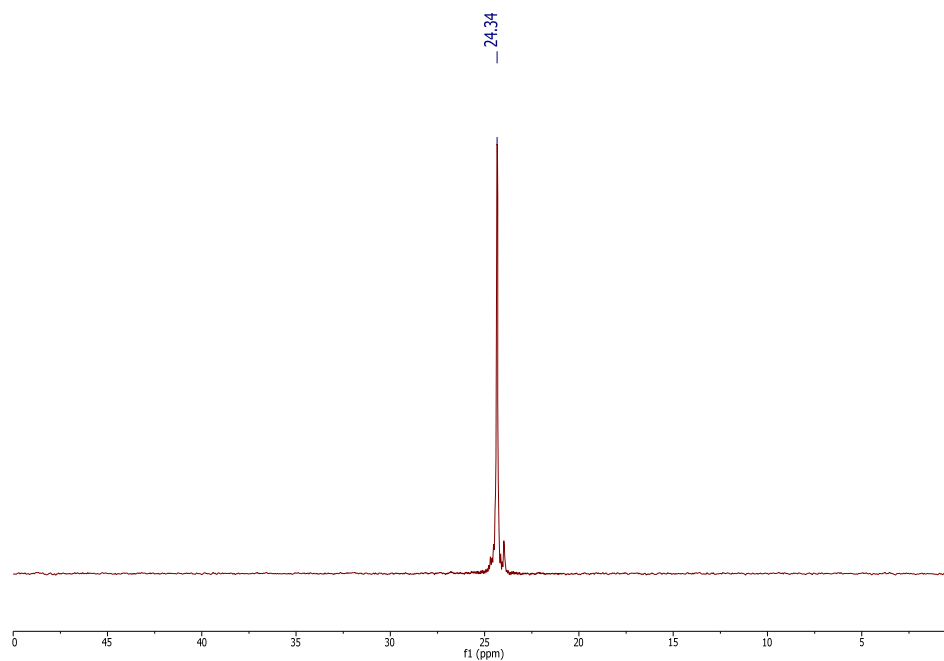
$^1\text{H}$  RMN:



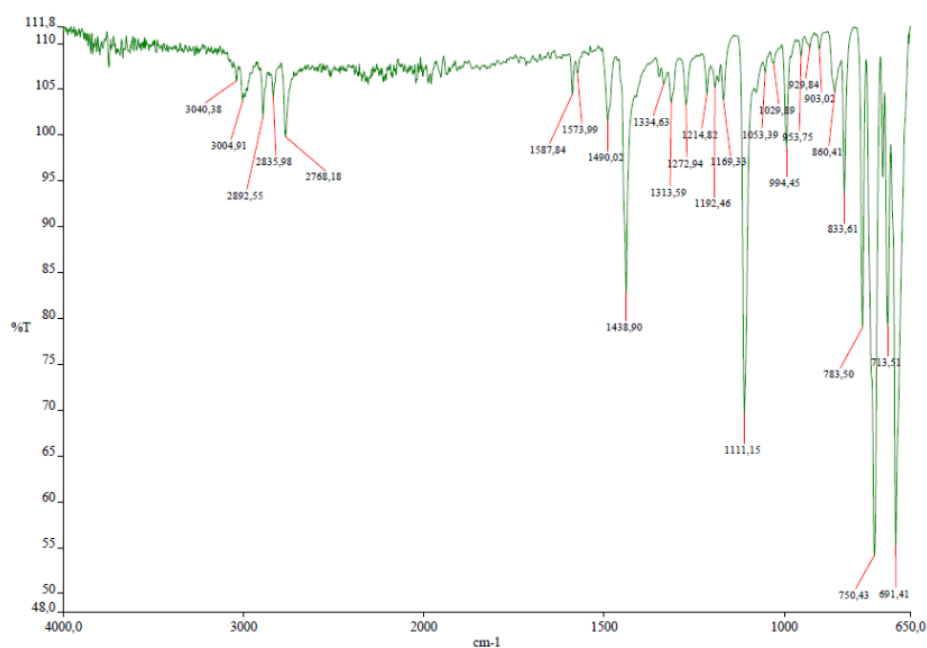
$^{13}\text{C}$  RMN:



$^{31}\text{P}$  RMN:

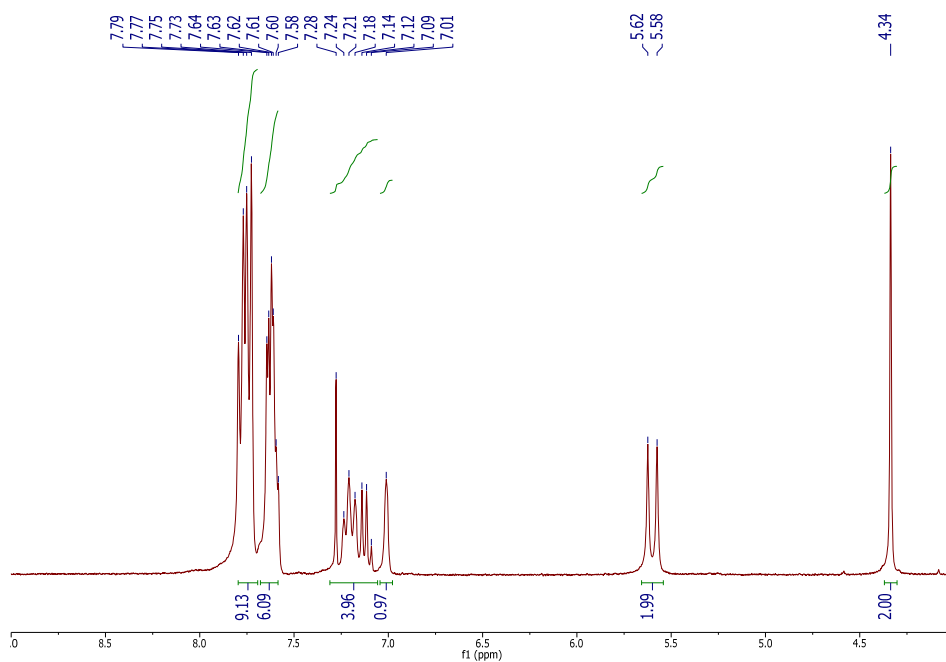


IR-ATR:

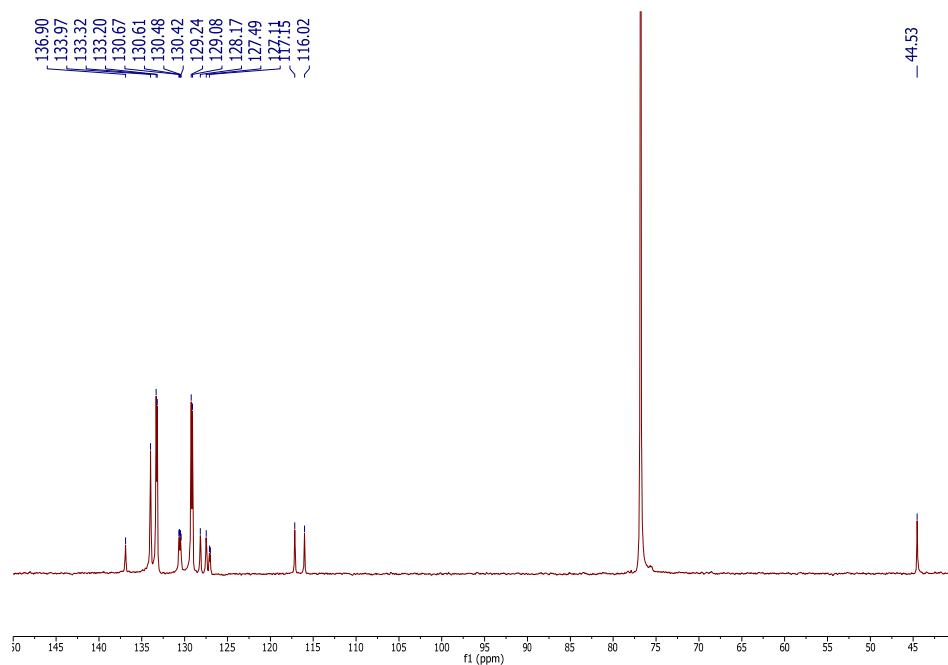


Clorur de  $\alpha$ -cloro- $\alpha'$ -trifenilfosfonio-*m*-xilè (**8**):

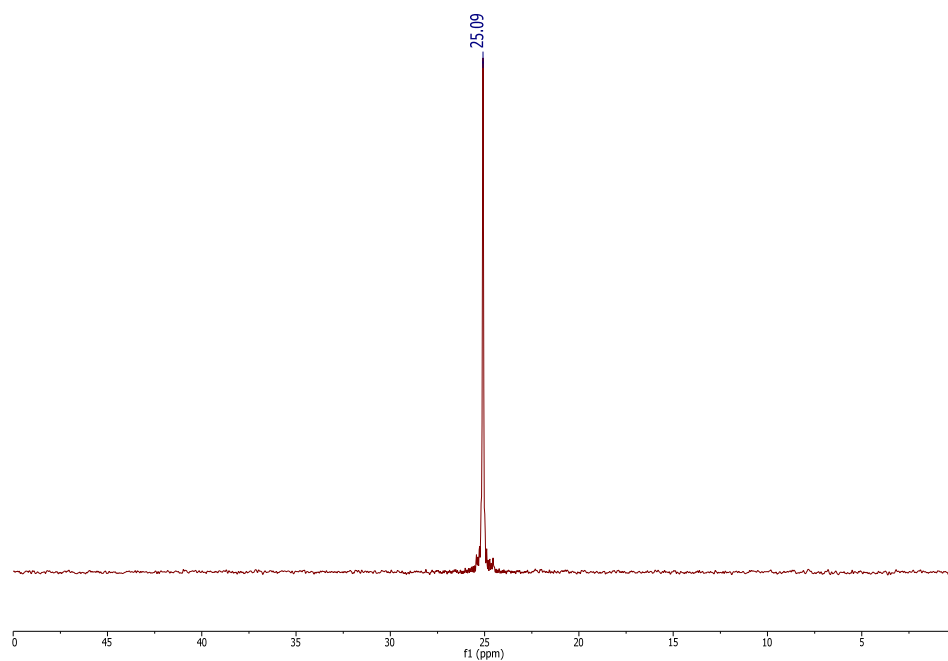
$^1\text{H}$  RMN:



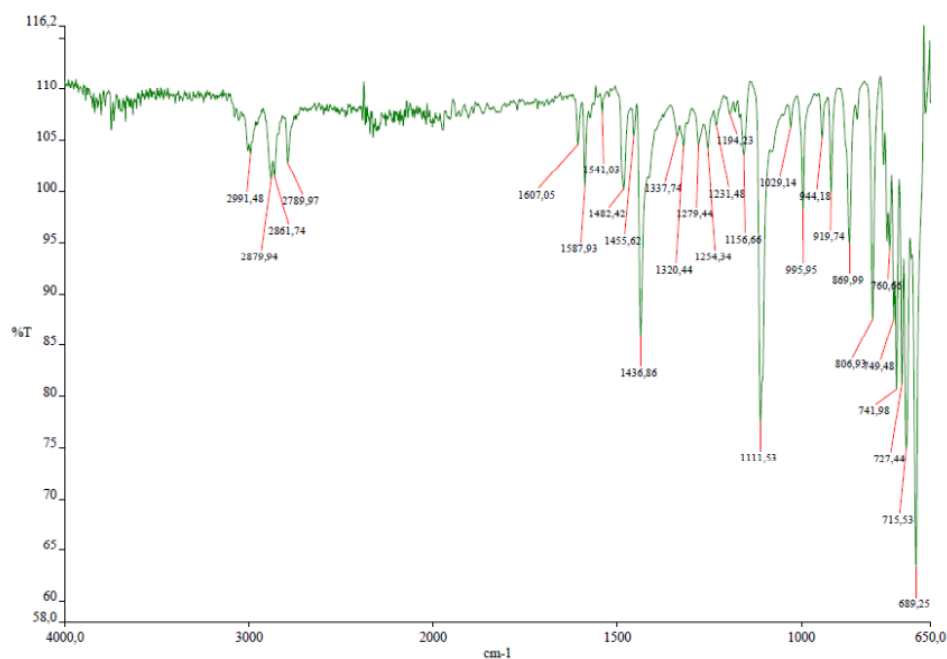
$^{13}\text{C}$  RMN:



$^{31}\text{P}$  RMN:

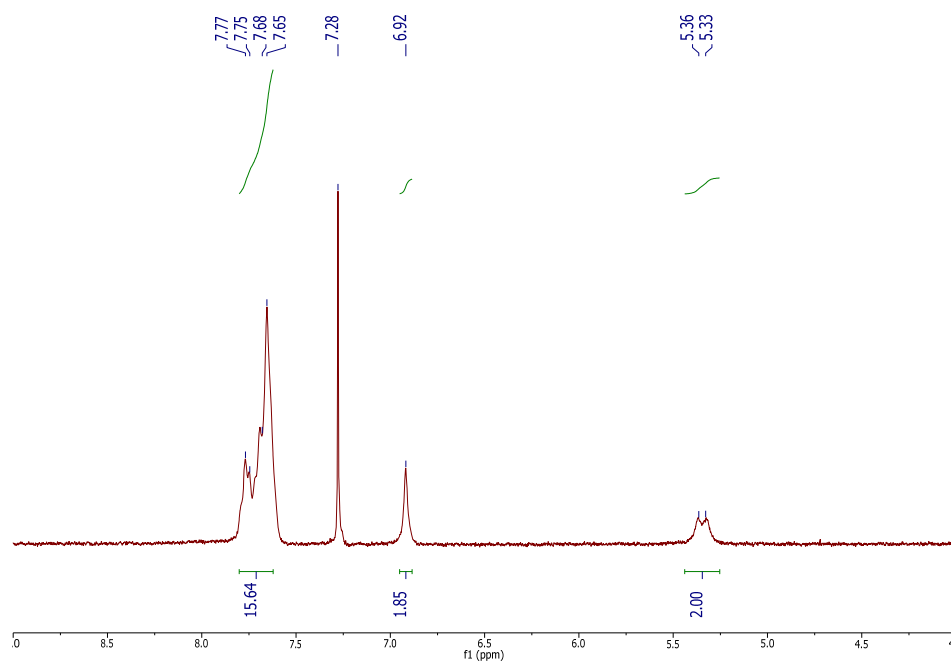


IR-ATR:

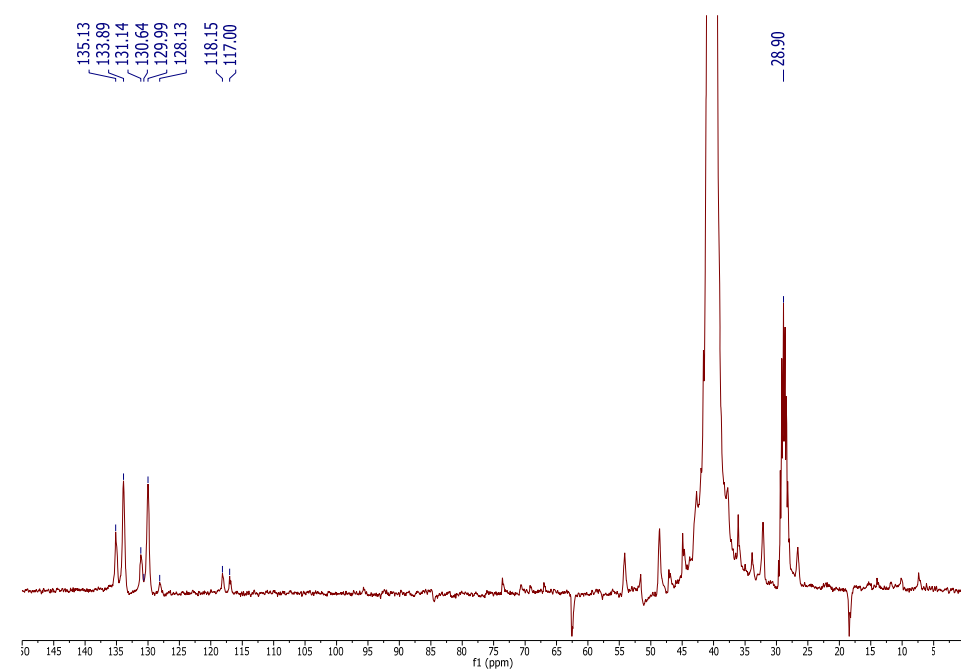


Bromur de  $\alpha$ -Bromo- $\alpha'$ -trifenilfosfoni-*p*-xilè (9):

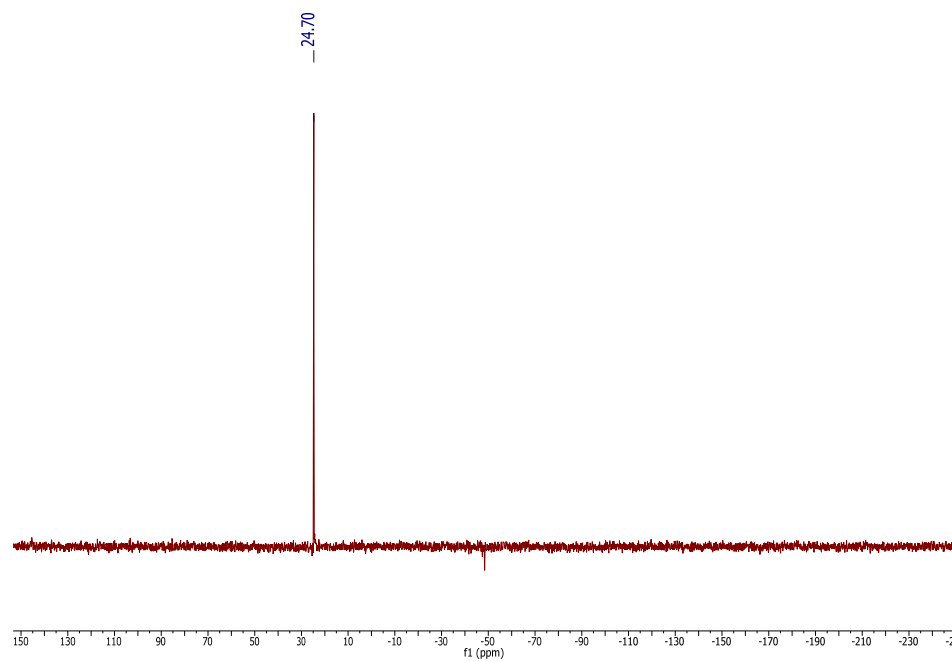
$^1\text{H}$  RMN:



$^{13}\text{C}$  RMN:

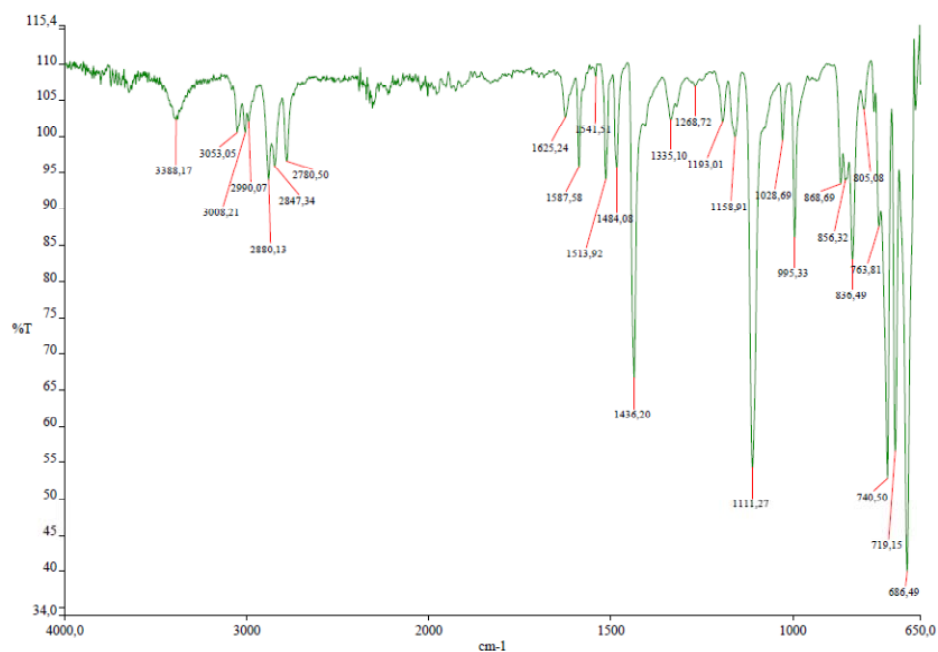


$^{31}\text{P}$  RMN:



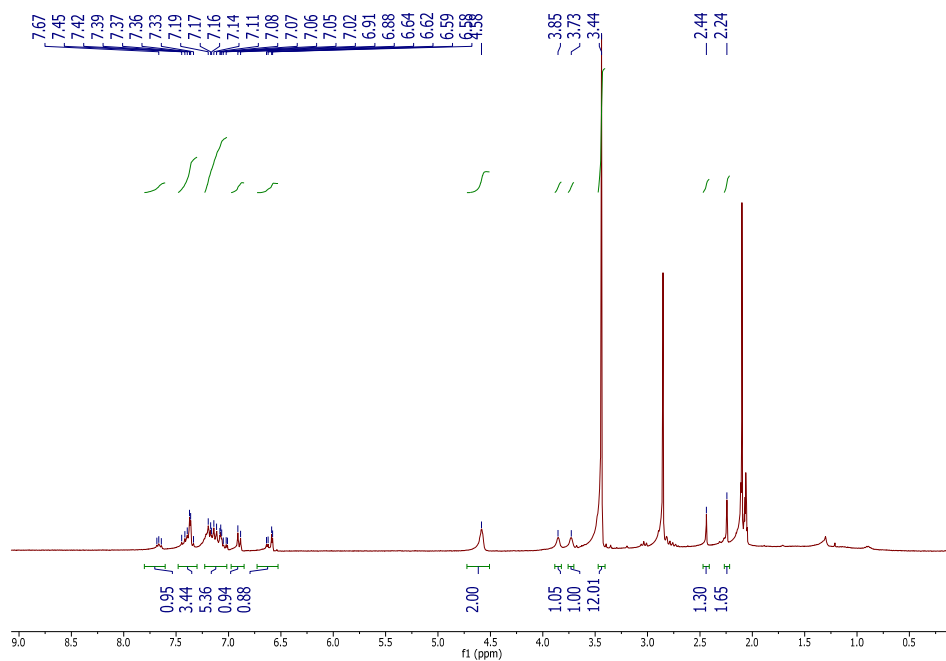


IR-ATR:

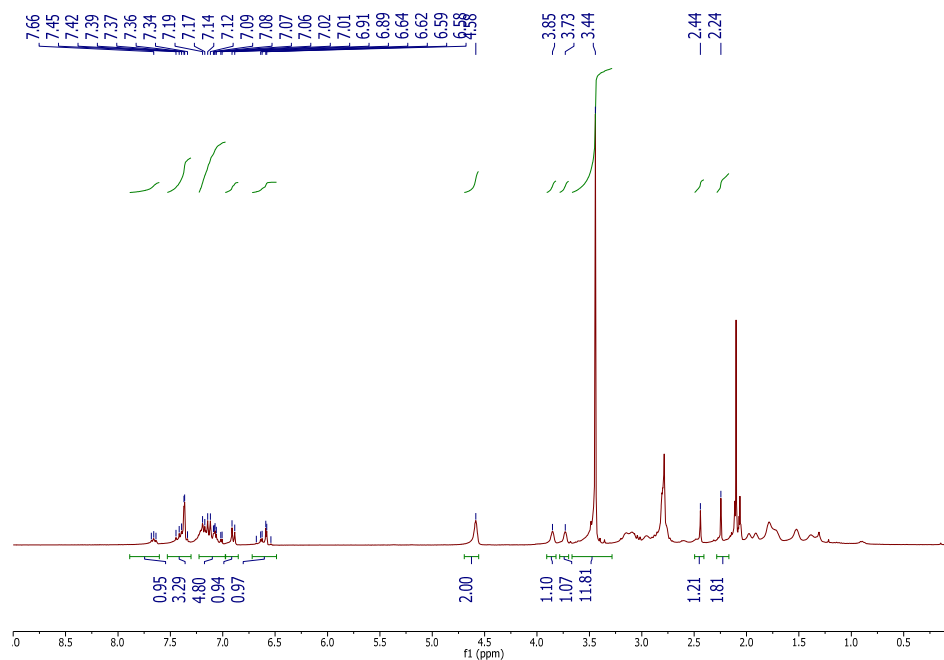


[NMe<sub>4</sub>] (**10<sub>E,Z</sub>**):

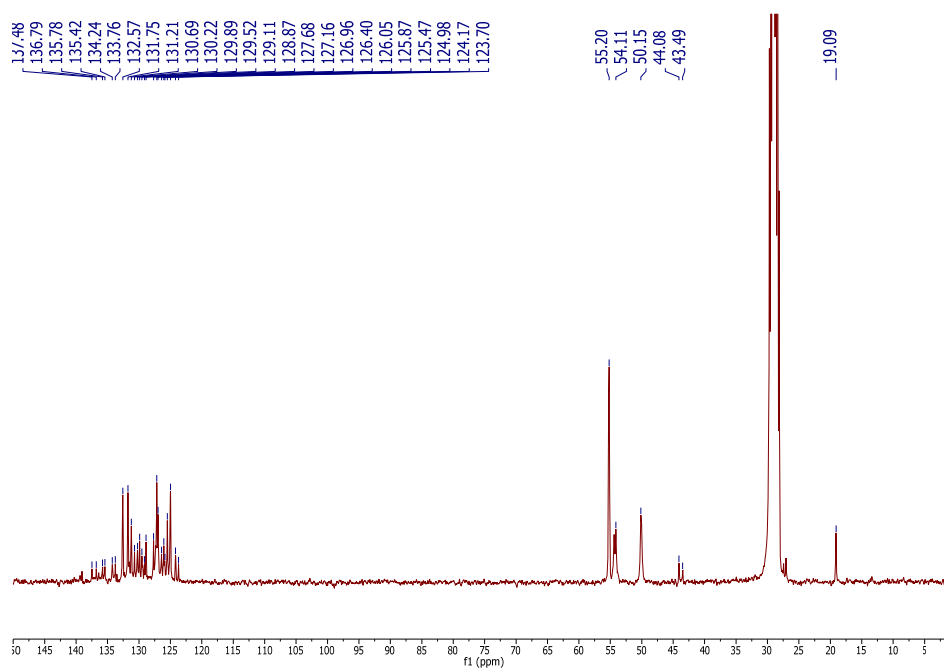
<sup>1</sup>H RMN:



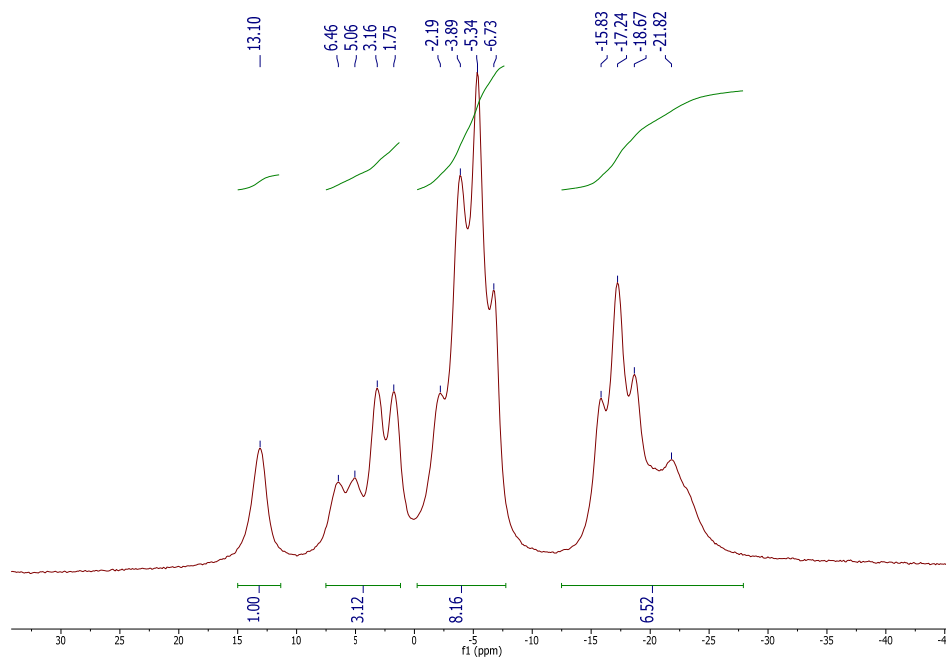
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  RMN:



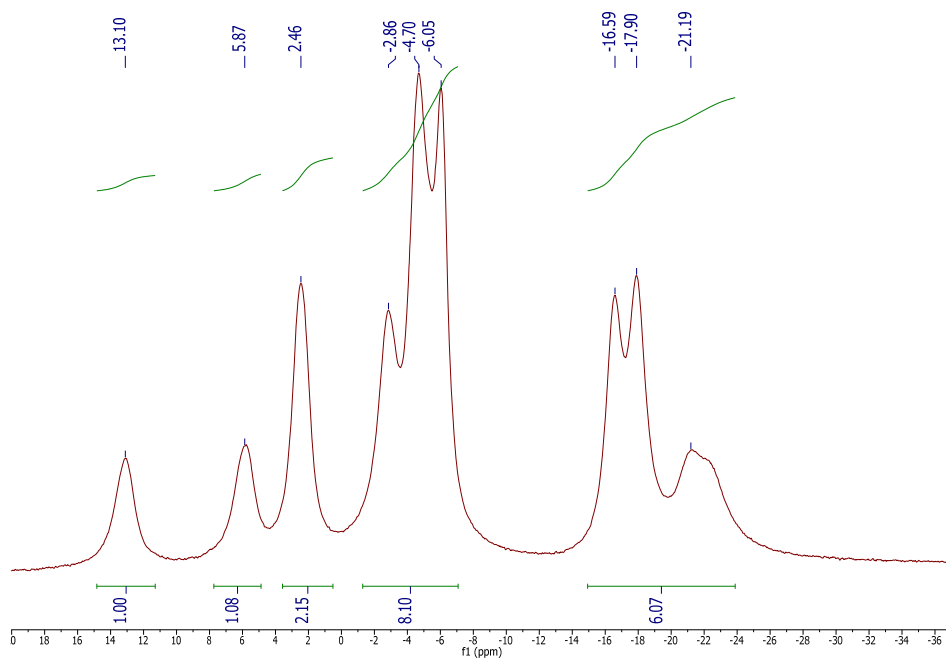
$^{13}\text{C}$  RMN:



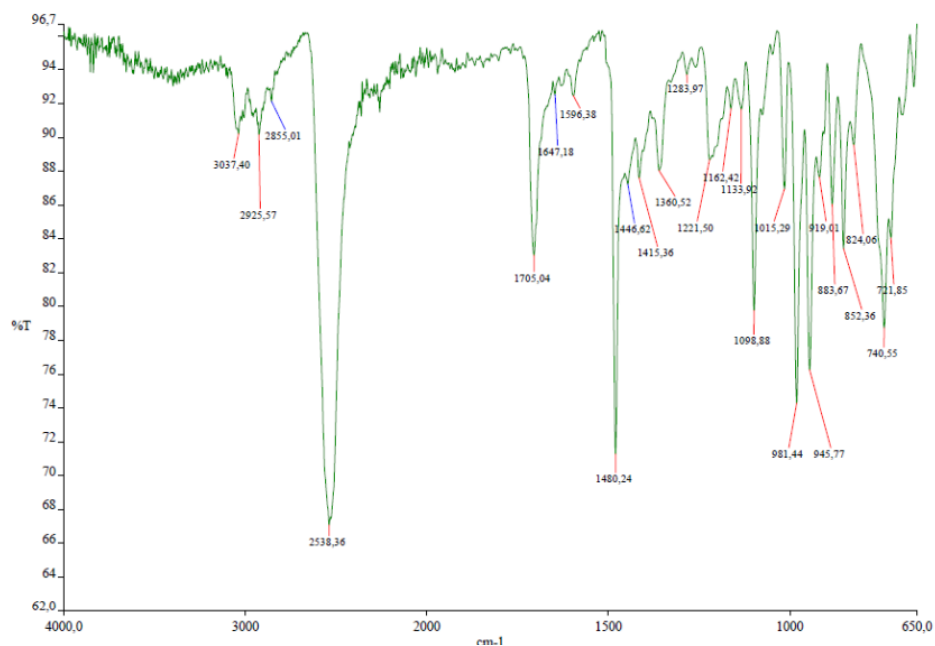
$^{11}\text{B}$  RMN:



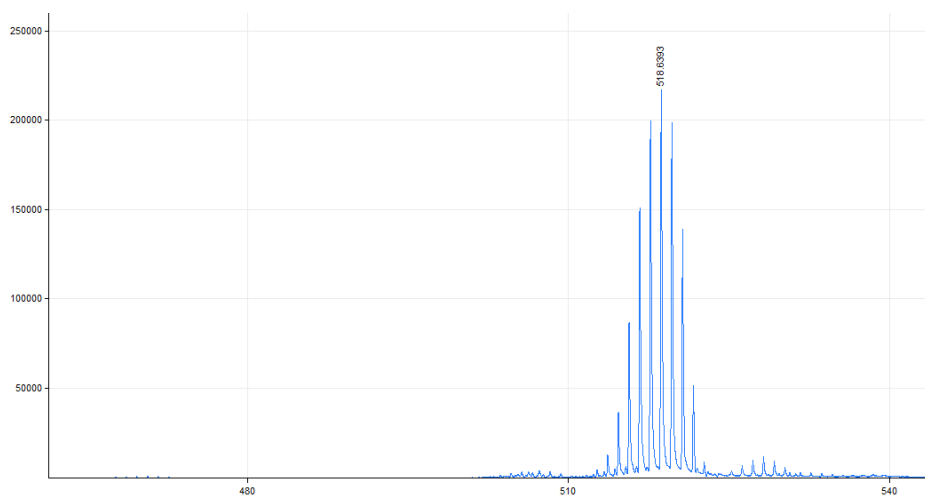
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN:



IR-ATR:

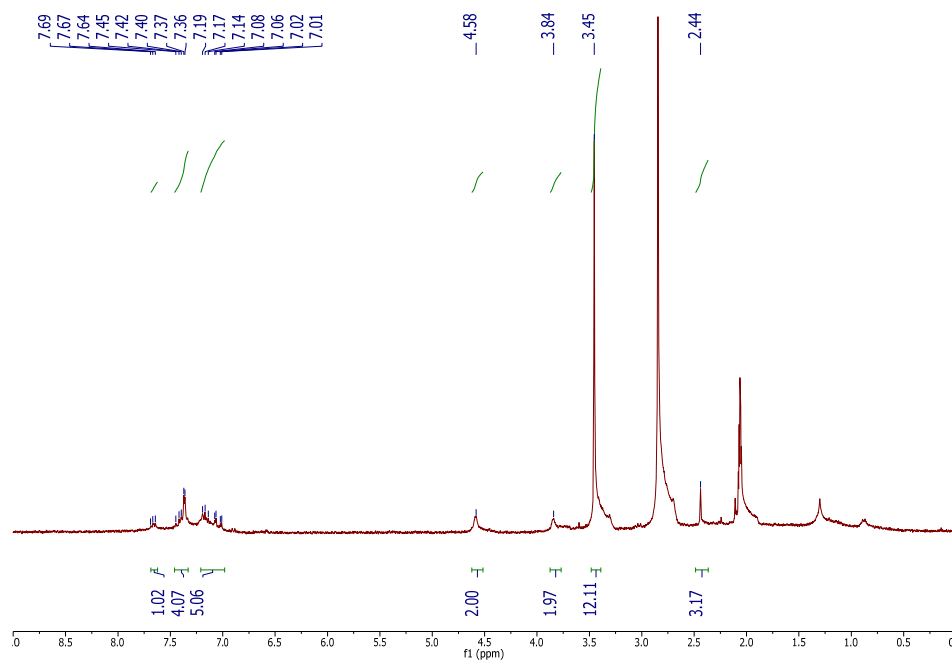


MALDI-TOF:

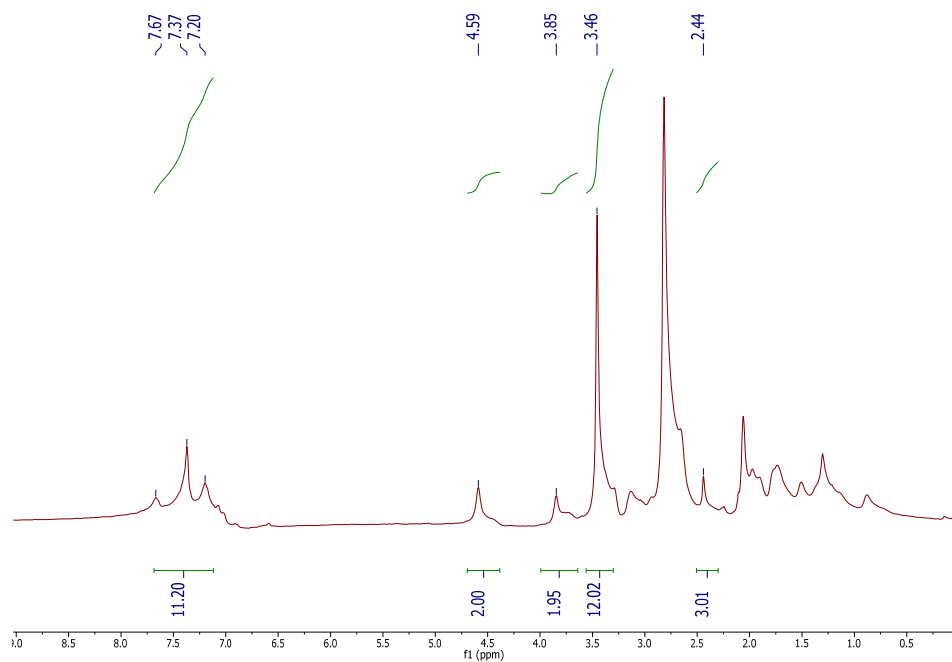


[NMe<sub>4</sub>] (10<sub>2</sub>):

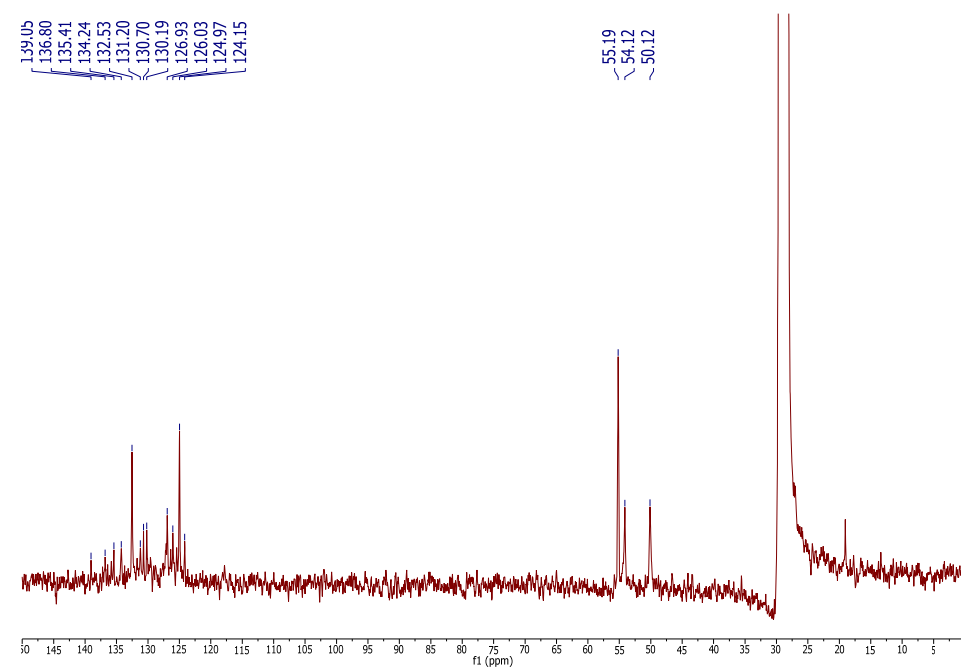
<sup>1</sup>H RMN:



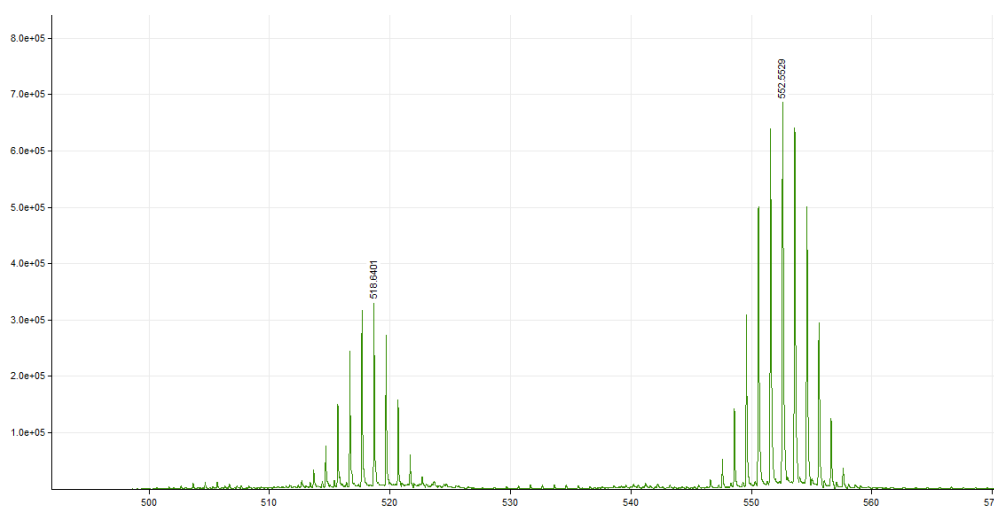
<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} RMN:



$^{13}\text{C}$  RMN:

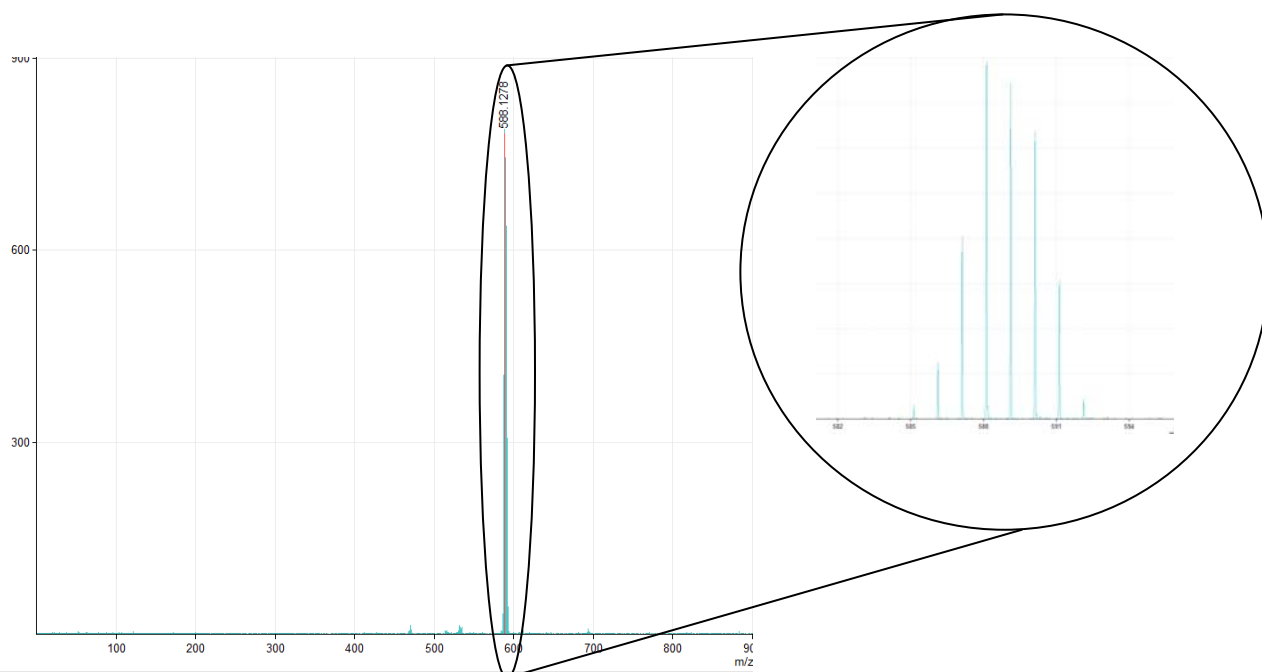


$[\text{NMe}_4](\mathbf{11}_{\text{e,z}})$  i  $[\text{NMe}_4](\mathbf{13}_{\text{e,z}})$ :



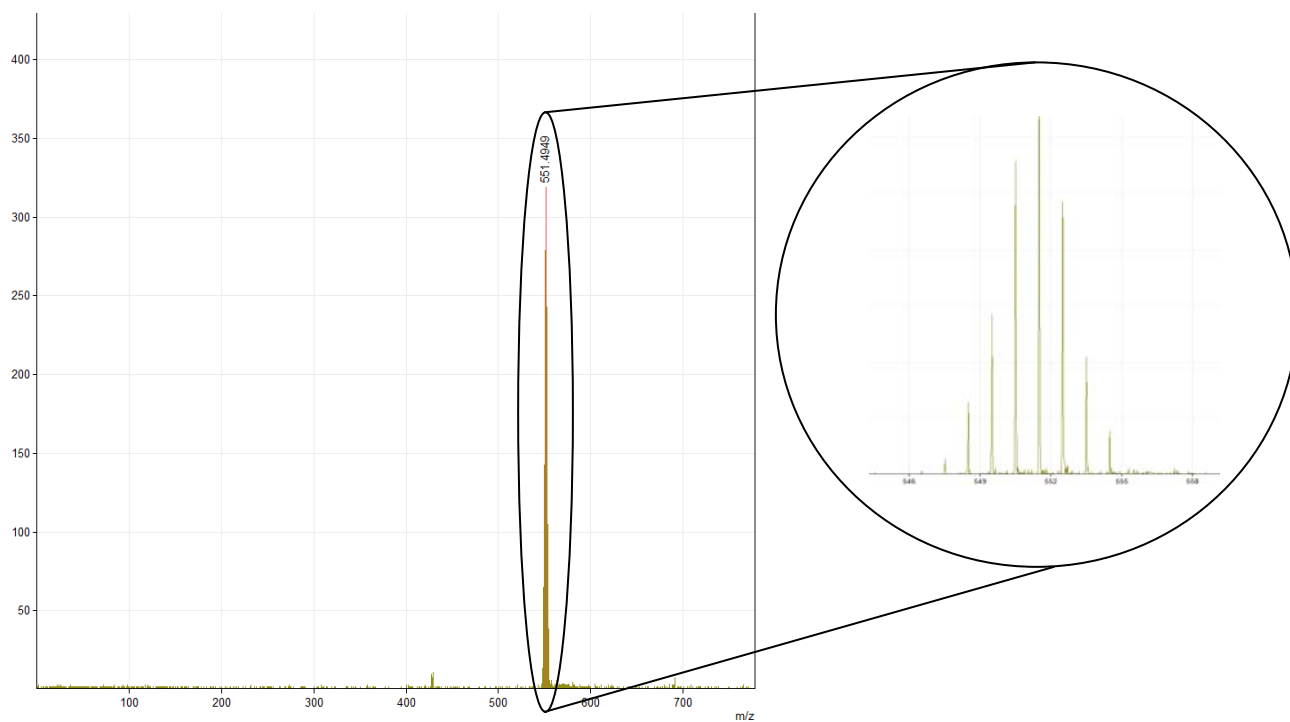
[NMe<sub>4</sub>](15<sub>E,Z</sub>):

MALDI-TOF:

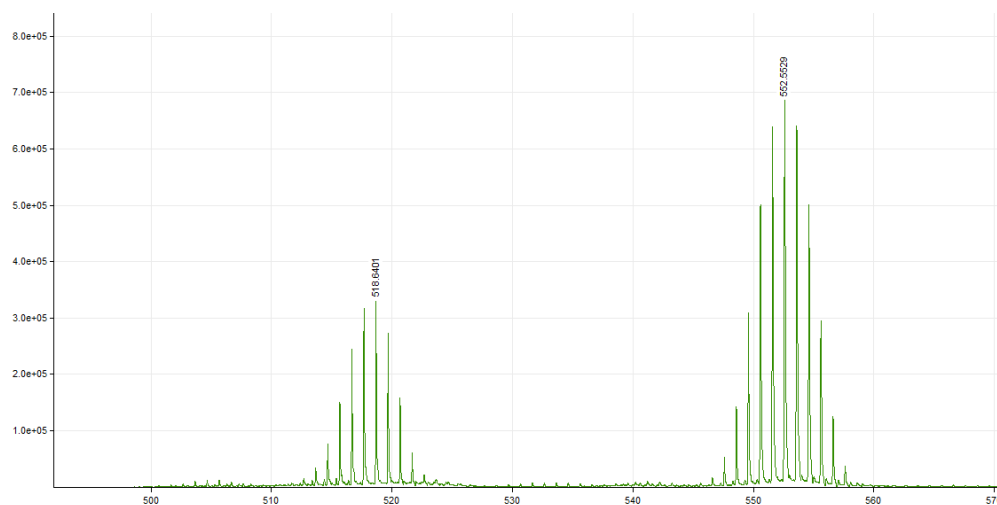


[NMe<sub>4</sub>](16<sub>E,Z</sub>):

MALDI-TOF:

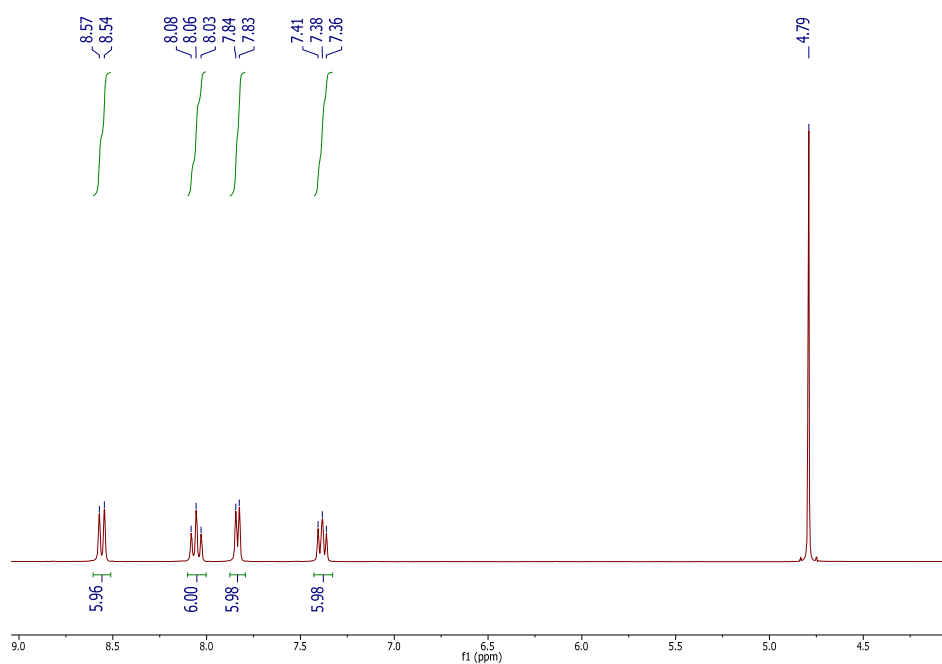


[NMe<sub>4</sub>](12<sub>e,z</sub>) i [NMe<sub>4</sub>](14<sub>e,z</sub>):



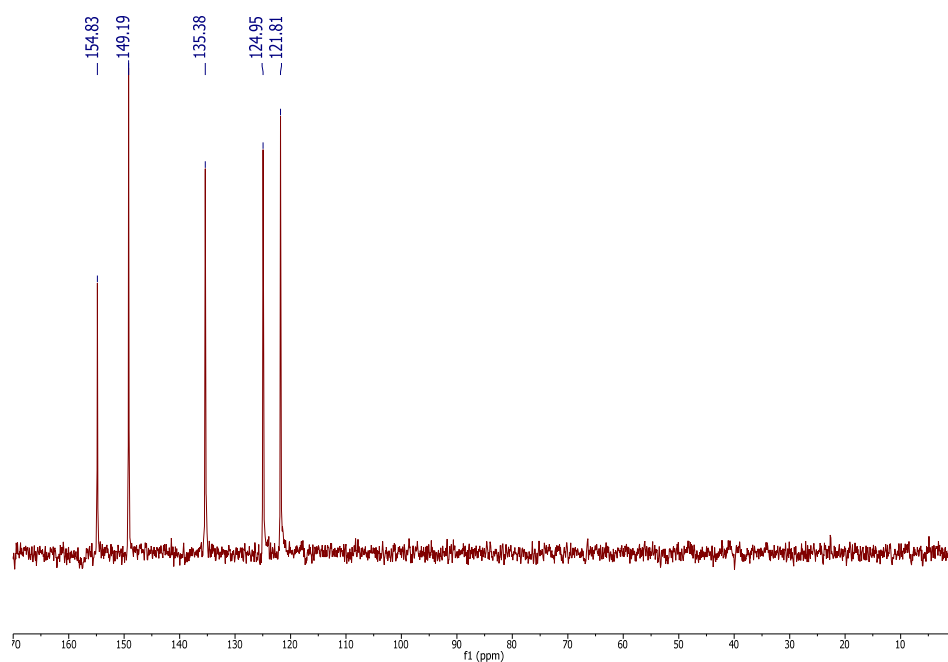
(17)Cl<sub>2</sub>:

<sup>1</sup>H RMN:

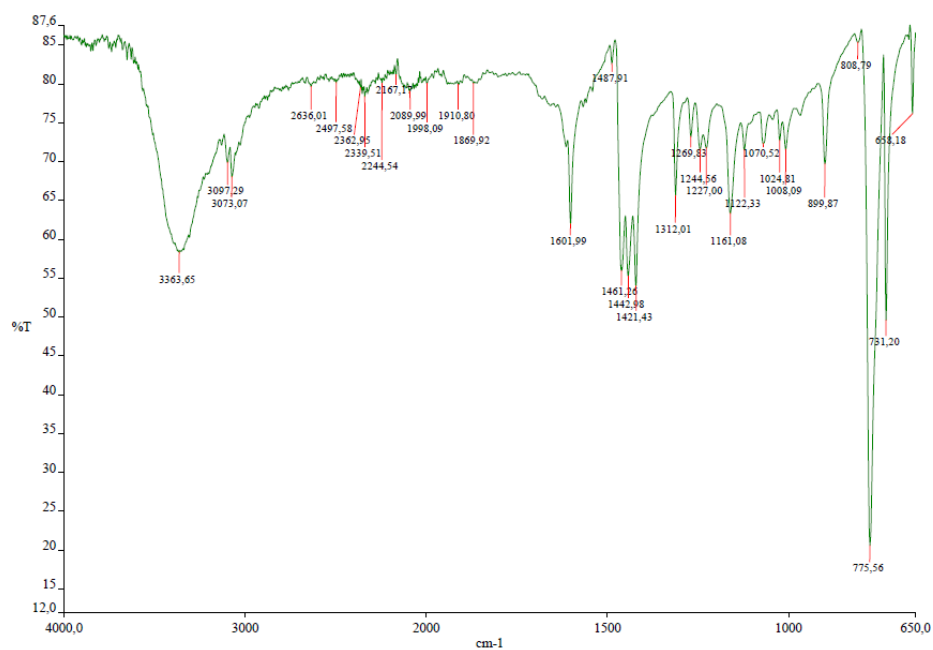




$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN:



IR-ATR:



[NMe<sub>4</sub>](18<sub>E,Z</sub>):

MALDI-TOF:

